

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**ESTUDO PETROLÓGICO E GEOQUÍMICO
DO MAGMATISMO
TRANSICIONAL NA BACIA LUSITÂNICA**

Carlos Artur Simões Ferreira Alves

**MESTRADO EM GEOLOGIA
ESPECIALIDADE DE GEOQUÍMICA, MINERALOGIA E PETROLOGIA**

2010

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**ESTUDO PETROLÓGICO E GEOQUÍMICO
DO MAGMATISMO
TRANSICIONAL NA BACIA LUSITÂNICA**

Carlos Artur Simões Ferreira Alves

**MESTRADO EM GEOLOGIA
ESPECIALIDADE DE GEOQUÍMICA, MINERALOGIA E PETROLOGIA**

Dissertação orientada pelos Prof. Doutores Lúcia Martins e João Mata

2010

RESUMO

Apresentam-se e discutem-se as características petrológicas e geoquímicas do magmatismo ocorrido há cerca de 145 Ma na Bacia Lusitânica, de que resultaram dois alinhamentos sub-meridianos de rochas intrusivas entre as latitudes de Rio Maior e Soure.

Este ciclo magmático, intermédio dos três que afectaram as margens Sul e Oeste da Ibéria no Mesozóico, associados à abertura do Oceano Atlântico, teve características transicionais, distinguindo-se do primeiro, sub-alcalino, toleítico, ocorrido há cerca de 200Ma, e do terceiro, alcalino, datando do Cretácico Superior.

Apresentam-se, para rochas deste ciclo transicional, três novas idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ que, juntamente com idades U-Pb recentemente publicadas, sugerem uma duração de cerca de 6 Ma para este ciclo magmático, muito inferior à anteriormente considerada (~32 Ma). Os novos dados atribuem também, contrariamente ao que se supunha, idade semelhante às rochas de ambos os alinhamentos.

A variabilidade química destas rochas, demonstrada por análises de rocha total de um conjunto representativo de amostras, com determinação de elementos maiores e traço, é atribuída a variações nas percentagens de fusão parcial do manto e aos efeitos de processos de cristalização fraccionada e de alteração hidrotermal.

Análises isotópicas de Sr e Nd sugerem fortemente que algumas destas rochas terão sofrido contaminação, possivelmente por via hidrotermal, de um agente com $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \geq 0.7075$. Um bom candidato a agente contaminante seriam fluidos hidrotermais isotopicamente equilibrados com os evaporitos e dolomitos da Formação de Dagorda, do Hetangiano.

Palavras chave: Bacia Lusitânica, magmatismo mesozóico, magmatismo transicional, alteração hidrotermal.

ABSTRACT

Petrological and geochemical characteristics of magmatism occurred about 145 My ago in the Lusitanian Basin, Portugal, are presented and discussed. The intrusive rocks studied here belong to two sub-meridian alignments located between the latitudes of Rio Maior and Soure.

This magmatic cycle, the intermediate one of the three that affected South and West Iberian margins during the Mesozoic, associated with the opening of Atlantic Ocean, had transitional character, distinctive from the first, sub-alkaline, tholeiitic, occurred about 200 My ago, and from the third, alkaline, of Upper Cretaceous age.

Three $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ new ages for rocks of this transitional cycle are presented here, together with recently published U-Pb ages, suggest a total duration of about 6 My for this magmatic cycle, much shorter than the previously accepted (~32 My). According with the new data the rocks of both alignments are contemporaneous, in opposition to previous ideas.

The chemical variability of this rocks, inferred from chemical analysis of major and trace elements from a representative set of samples, is considered to reflect variation in the weight fraction of mantle partial melting and processes of crystal fractionation and hydrothermal alteration.

Sr and Nd isotopic analysis suggest that some of this rocks has been contaminated, possibly by hydrothermal circulation of an agent with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \geq 0.7075$. A good candidate for contamination agent are fluids isotopically equilibrated with the evaporites and dolomites of Dagorda Formation, of Hetangian age.

Key words: Lusitanian Basin, mesozoic magmatism, transitional magmatism, hydrothermal alteration.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível devido ao empenho e apoio de várias pessoas e instituições, acima de tudo dos meus orientadores, Prof. Doutora Lúcia Martins e Prof. Doutor João Mata, do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), que me propuseram o tema, disponibilizaram literatura, meios e, principalmente, conselho, sugestões e crítica.

A Prof. Doutora Maria do Rosário Azevedo, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Laboratório de Geologia Isotópica (LGIUA), tornou possível a realização das análises isotópicas de Sr e Nd e permitiu-me acompanhar todo o processo. A Mestre Sara Ribeiro, do LGIUA, além de realizar o trabalho de pré-concentração laboratorial e a espectrometria de massa, explicou-me detalhadamente todos os procedimentos e permitiu-me “fazer também”.

O Prof. Doutor José Madeira, do Departamento de Geologia da FCUL contribuiu com a sua experiência de campo para a amostragem e interpretação do modo de jazida das ocorrências seleccionadas.

A Prof. Doutora Isabel Moitinho de Almeida disponibilizou o financiamento para a determinação de idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ na Oregon State University.

Vários colegas da FCUL, através de conversas e trocas de pontos de vista, contribuíram para a clarificação das minhas ideias sobre o tema tratado.

O Centro de Geologia da FCUL financiou a realização das análises químicas de rocha total no ACTLABS, e a minha estadia em Aveiro durante a realização das análises isotópicas de Sr e Nd.

A todos obrigado.

ÍNDICE

1.	Introdução	1
1.1.	Estudos anteriores dedicados ao magmatismo transicional na Bacia Lusitânica	2
2.	A Bacia Lusitânica (localização e evolução geológica)	3
3.	Localização espacio-temporal das rochas ígneas estudadas	9
3.1.	Novas idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	12
4.	Petrografia	15
5.	Química mineral	23
5.1.	Olivinas	23
5.2.	Piroxenas	25
5.3.	Feldspatos	28
5.4.	Anfíbolos	31
5.5.	Óxidos	32
6.	Geoquímica	33
6.1.	Elementos maiores	33
6.1.1.	Razões elementares de Pearce	39
6.2.	Elementos traço	45
6.2.1.	Terras raras	55
6.2.2.	Perfis de elementos incompatíveis	60
6.3.	Razões isotópicas de Sr e Nd	64
7.	Conclusões	75
8.	Bibliografia	83
9.	Anexos	87
9.1.	Análises químicas de rocha total	88
9.1.1.	Preparação das amostras e métodos analíticos	88
9.1.2.	Resultados das análises	90
9.1.3.	Normas CIPW	92
9.2.	Preparação de lâminas delgadas	93
9.2.1.	Lâminas delgadas para observação petrográfica	93
9.2.2.	Lâminas delgadas para microsonda electrónica	95
9.3.	Microsonda electrónica	97

9.3.1.	Fundamentos do método	97
9.3.1.1.	Princípios de funcionamento e aplicações	97
9.3.1.2.	Preparação prévia das lâminas	99
9.3.2.	Resultados das análises	101
9.4.	Metodologia analítica para determinação de razões isotópicas de Sr e Nd	112
9.4.1.	Fases da metodologia analítica	112
9.4.1.1.	Preparação dos reagentes e descontaminação do material	113
9.4.2.	Ataque ácido	114
9.4.3.	Separação por cromatografia iónica	115
9.4.4.	Espectrometria de massa (MS)	117
9.4.4.1.	Ionização térmica (TIMS)	119
9.4.4.1.1	Preparação dos filamentos e deposição da amostra	120
9.4.4.2.	Determinação das razões isotópicas	121
9.4.4.2.1.	Tipos de detectores usados na TIMS	126
9.4.5.	Resultados das análises isotópicas	127

1. INTRODUÇÃO

Durante o Mesozóico, associados às várias fases do processo de fragmentação da Pangeia, e da abertura do oceano Atlântico, ocorreram, nas margens deste, três ciclos magmáticos (veja-se e.g. Martins,1991). Estes ciclos, espaçados temporalmente e afectando zonas com extensão geográfica variável, tiveram características químicas distintas. A cada ciclo, com duração de menos de uma a poucas dezenas de Ma, correspondeu actividade magmática intermitente, com um ou dois períodos, tipicamente inferiores a um Ma, de actividade muito intensa.

O primeiro ciclo decorreu há aproximadamente 200 Ma. Está relacionado com o início da abertura do Atlântico Central e teve composição sub-alcalina, toleítica. Afectou extensas áreas do Leste da América do Norte e do Noroeste de África, tendo-se concentrado, na Ibéria, principalmente no Algarve e com menor expressão em Santiago do Cacém e em Sesimbra, para além da intrusão da falha Odemira – Ávila, que constitui a única ocorrência afectando o maciço antigo.

O segundo ciclo restringiu-se geograficamente à Bacia Lusitânica (BL), entre as latitudes de Rio Maior e de Soure, e à região agora submersa a Sudoeste dos Grandes Bancos da Terra Nova, então adjacente (Pe-Piper *et al.*, 2007). Os afloramentos conhecidos em território português estão concentrados em alinhamentos correlacionáveis com falhas pré-existentes afectando o soco varisco e diapiros salinos. As ocorrências distribuem-se por um alinhamento oriental (Rio Maior-Porto de Mós-Alqueidão da Serra-Vermoil), por dois alinhamentos localizados mais a ocidente (Caldas da Rainha-Nazaré e Leiria-Monte Real-Monte Redondo-Soure), e ainda por alguns filões transversais ao eixo da bacia. Teve carácter transicional, entre sub-alcalino e alcalino. Está ainda mal constrangido temporalmente, com diferentes autores a indicarem períodos que vão dos 160 aos 120 Ma

O terceiro ciclo teve carácter marcadamente alcalino. As ocorrências em território português estão dispersas pelas orlas ocidental e meridional e são relacionadas com a abertura do Atlântico Norte e a rotação sinistrógira da Península Ibérica. Entre outros, pertencem a este episódio magmático, por ordem cronológica, os campos filonianos de Lisboa – Mafra (~94 Ma), os maciços sub-vulcânicos de Sintra, Sines e Monchique, o vulcanismo do Algarve Litoral e o Complexo Vulcânico de Lisboa (~72 Ma).

O primeiro e o terceiro ciclos foram objecto de muitos trabalhos de variados autores. São exemplos recentes Martins *et al.* (2008) sobre o magmatismo toleítico no Algarve (primeiro ciclo) e Miranda *et al.* (2009) sobre a cronologia do ciclo alcalino.

O segundo ciclo, talvez pela pequena extensão da área afectada e comparativamente menor volume de rochas ígneas aflorantes, ou por não se integrar nos grandes ciclos de magmatismo peri-Atlântico, tem sido menos estudado. É objectivo do presente trabalho, realizado sob orientação dos Professores Doutores Lúcia Martins e João Mata do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, contribuir para um melhor conhecimento deste ciclo transicional, nas vertentes petrológica e geoquímica, bem como para um melhor constrangimento temporal da sua ocorrência. Para isso utilizaram-se amostras provenientes de afloramentos considerados representativos, recolhidas numa campanha realizada em Setembro de 2007, coordenada pelo Professor Doutor José Madeira, também do Departamento de Geologia da FCUL.

1.1. Estudos anteriores dedicados ao magmatismo transicional na Bacia Lusitânica

A Bacia Lusitânica (BL) tem sido objecto de estudo em numerosos trabalhos estratigráficos, estruturais e geofísicos, (e.g. Ribeiro *et al.*, 1979; Wilson *et al.*, 1988; Montenat *et al.*, 1988; Pinheiro *et al.*, 1996; Azeredo *et al.*, 2003; Kullberg, *et al.*, 2006). Para além de objectivos puramente científicos, também os estudos ligados à avaliação do possível potencial da BL para albergar hidrocarbonetos economicamente exploráveis mobilizaram meios consideráveis.

Quanto ao magmatismo transicional na BL, salientam-se os trabalhos integrados na preparação das Cartas Geológicas na escala 1:50000 da região, Morais e Neiva (1947), Zbyszewski e Andrade (1956), Aires-Barros (1979), que descrevem os afloramentos e o seu ambiente estrutural, e apresentam a petrografia e geoquímica de elementos maiores, e Ferreira e Macedo (1985), que apresentam as primeiras idades K – Ar. A principal referência, citada em todos os trabalhos subsequentes, é Martins (1991) que apresenta, integrado no panorama geral da actividade ígnea mesozóica em Portugal, o estudo petrológico e geoquímico mais completo do magmatismo na BL.

2. A BACIA LUSITÂNICA (LOCALIZAÇÃO E EVOLUÇÃO GEOLÓGICA).

Com base em referências significativas de índole geral (e.g. Ribeiro *et al.*, 1979; Wilson *et al.*, 1988; Montenat *et al.*, 1988; Pinheiro *et al.*, 1996; Azeredo *et al.*, 2003; Kullberg, *et al.*, 2006) pode caracterizar-se resumidamente a BL e esboçar a sua evolução ao longo do tempo.

A BL é uma das bacias peri-Atlânticas resultantes do regime distensivo associado à progressiva abertura do Atlântico Norte durante o Mesozóico. A localização relativa destas bacias marginais quando se iniciou a formação de crosta oceânica está representada na Fig.2.1.

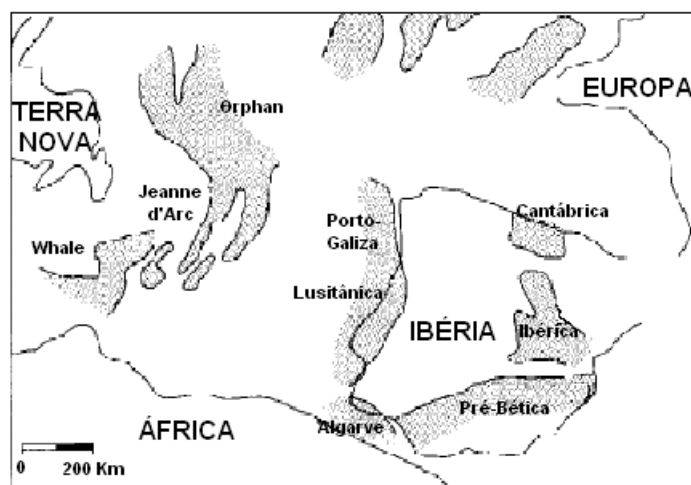


Fig.2.1. Localização relativa de algumas bacias peri-Atlânticas ao tempo do início da formação de crosta oceânica a entre a Ibéria e a Terra Nova. Os contornos de alguns troços de linhas de costa actuais estão também representados para indicação das posições relativas das várias placas litosféricas nessa época. (adaptado de Stapel *et al.*, 1996).

Da figura ressalta que a BL é uma das poucas parcialmente emersas na actualidade, onde os sedimentos podem ser observados em afloramento, o que explica o interesse com que tem sido estudada.

A potencial existência de dois sistemas petrolíferos (Uphoff, 2005), um paleozóico selado pelos evaporitos do início do Jurássico, outro mesozóico subjacente aos calcários margosos do Jurássico Superior, justificou a prospecção por métodos geofísicos e sondagens, tanto na zona emersa como na imersa. Embora parte dos resultados constitua informação reservada, o que foi divulgado contribuiu substancialmente para um melhor conhecimento da estrutura, estratigrafia e evolução da bacia.

A localização da Ibéria relativamente às três grandes placas continentais que a circundavam condicionou a sua evolução desde o Mesozóico à actualidade (Pinheiro *et al.*, 1996), tendo estado ora acrecionada a cada uma delas, ora independente. As fases principais desta evolução estão representadas na Fig 2.2, retirada de Rosenbaum *et al.* (2002), que mostra as posições relativas da Ibéria e das grandes placas litosféricas que a rodeiam, desde o Jurássico Médio até ao final do Cretácico.

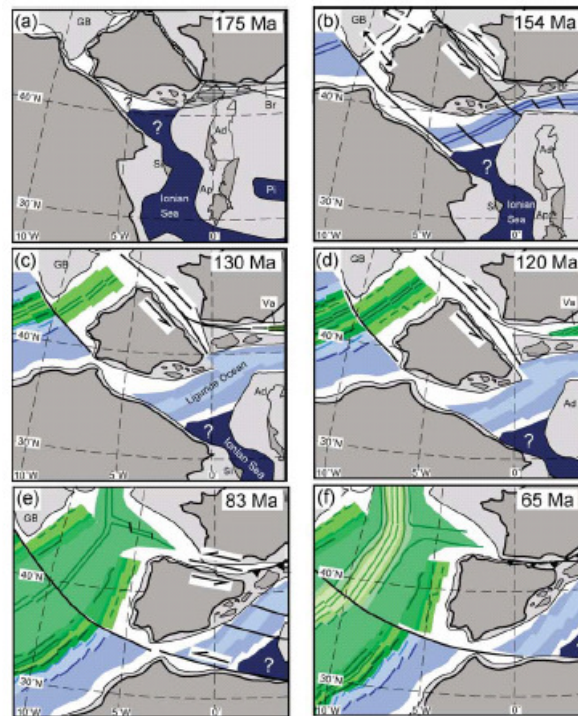


Fig 2.2 – Evolução paleogeográfica da Ibéria e respectiva envolvente, desde o Jurássico Médio até ao final do Cretácico (retirado de Rosenbaum *et al.*, 2002).

Os campos de tensões impostos pelas movimentações relativas das grandes placas, actuando sobre os acidentes variscos e tardi-variscos presentes no soco, condicionaram toda a evolução da BL.

A BL tem forma aproximadamente rectangular, ligeiramente arqueada. O eixo maior orienta-se para NNW no seu extremo Norte e para SSW no extremo Sul. Está limitada a Leste por falhas que a separam do Maciço Hispérico (falhas Porto – Tomar, do Arrife, do Vale do Tejo e Setúbal – Pinhal Novo). A Oeste, é separada da Bacia Abissal Ibérica pelo “horst” das Berlengas e comunica a Sudoeste com a Bacia Abissal do Tejo através dos canhões de Lisboa e de Setúbal. É tradicionalmente dividida em três sectores, o Setentrional entre as falhas de Aveiro e da Nazaré, o Central entre a falha da Nazaré a Norte e as falhas de Torres Vedras – Montejunto e do Arrife a Sul e Sueste, e o

Meridional entre estas últimas e a Arrábida. Outros autores (e.g. Alves *et al.*, 2002) consideram o sector Central separado do Meridional pela falha do Vale do Tejo sendo este último limitado a Sul pela falha de Grândola, outros ainda prolongam-na até Sines (e.g. Montenat *et al.*, 1988).

Estudos recentes (e.g. Rasmussen *et al.*, 1998; Kullberg *et al.*, 2006) reconhecem na evolução da BL quatro episódios de “rifting” (períodos de aceleração da distensão), acomodadas pela movimentação de falhas lítricas sub-meridianas, seguidos de longos períodos de relaxamento pós-tectónico, durante os quais ocorreu subsidência e foram depositadas espessas sequências sedimentares. Estas são separadas por descontinuidades correspondentes a intervalos erosivos ou hiatos na deposição, por vezes diacrónicos à escala da bacia. Os episódios de “rifting” ocorrerem (e.g. Rasmussen *et al.*, 1998) no Triássico Superior, Jurássico Médio (Bathoniano), Jurássico Superior (Oxfordiano / Kimeridgiano) e Jurássico Superior / Cretácico Inferior (Fig.2.3.). A estes episódios de “rifting” seguiu-se a inversão tectónica ligada ao regime compressivo alpino e subsequente emersão de grande parte da área bacinal.

A generalidade dos autores segue Wilson *et al.* (1988) na consideração de quatro séries sedimentares formadas na sequência daqueles episódios de “rifting”: (1) Triássico – Caloviano, (2) Oxfordiano Médio – Berriasiano, (3) Valanginiano – Aptiano Inferior, (4) Aptiano Superior – Turoniano.

As principais formações (com maior continuidade e extensão) constituintes destas séries sedimentares são, para a primeira série e da base para o topo, Silves (arenitos continentais depositados em depressões em “graben” e “half-graben”) , Dagorda (argilitos e evaporitos depositados em bacias protegidas, em ambiente lagunar e de planície de maré), Coimbra (calcários dolomíticos e calcários margosos formados em ambiente peri-tidal), Brenha (argilitos e calcários micríticos depositados em ambiente marinho relativamente profundo de rampa carbonatada de baixa energia) e Candeeiros (calcários de rampa carbonatada de alta energia). Estas formações, com excepção da última, estão presentes em toda a bacia. A sucessão de ambientes de deposição retrata a evolução paleogeográfica desde depressão continental a área esporadicamente invadida pelo mar, depois com influência marinha crescente e finalmente plataforma submersa com batimetria variável.

À primeira série seguiu-se grande descontinuidade sedimentar com erosão (representada por paleo-karst e paleossolos) atribuível a factores eustáticos e/ou tectónicos.

Acima do Caloviano, devido às orientações das falhas herdadas do Varisco relativamente ao campo de tensões distensivas por um lado, e a eventuais movimentações halocinéticas dos evaporitos da Formação Dagorda por outro lado (não existe consenso entre os vários autores acerca do início do diapirismo; voltar-se-á a este assunto), começou a verificar-se movimentação diferencial de vários blocos, resultando a formação de sub-bacias com diferentes batimetrias e, conseqüentemente, variações laterais de fácies e diferentes espessuras de sedimentos.

É de salientar, neste contexto, a divisão do Sector Central da BL em três sub-bacias, do Bombarral a Norte, do Turcifal a Sudoeste e de Arruda a Sueste. Nas zonas onde os evaporitos eram espessos, estes funcionaram como níveis de descolamento, acomodando as movimentações nas falhas do soco, sem perturbação das camadas suprajacentes. Pelo contrário em zonas com pequena espessura de evaporitos a tectónica frágil propagou-se até à superfície.

Com a segmentação da bacia e diferente evolução dos vários sectores, restringe-se aqui a identificação das principais formações, correspondentes às outras séries sedimentares, ao Norte do Sector Central e Sul do Sector Setentrional da BL, onde ocorreu o magmatismo transicional objecto do presente trabalho. Outras formações e membros de âmbito geográfico mais restrito, para além das que afloram noutras zonas da BL têm sido definidas por vários autores, nem sempre de forma concordante (ver, e.g., Kullberg *et al.*, 2006).

A segunda série sedimentar (Oxfordiano Médio – Berriasiano) inclui as Formações de Cabaços (calcários margosos de fácies lagunar a marinho pouco profundo), Montejunto (alternâncias de calcários micríticos, calcários margosos e calcários cristalinos correspondentes a acumulações carbonatadas em ambientes distintos eventualmente controlados pela actividade do diapiro das Caldas da Rainha neste período) e Cabo Mondego (calcários e margas), na região a Norte.

Durante o período de tempo associado à deposição desta série a bacia funcionou como plataforma monoclinal, inclinada para Oeste, com a subsidência controlada por movimentação nas falhas sub-meridianas, e com espessura de sedimentos crescente de Este para Oeste. É também durante este período que começa a diferenciar-se um domínio externo da bacia, a Oeste do horst das Berlengas, para onde se transfere a maior parte da acção distensiva, passando a BL a constituir uma bacia interior, menos activa tectonicamente, coberta por mar pouco profundo. Paralelamente ocorre uma rotação na orientação das forças distensivas, de ESE-WSW para E-W que,

eventualmente, será responsável pela incapacidade das falhas do soco para continuarem a acomodar a distensão e, conseqüentemente pelo aborto do processo de “rift” no interior da bacia e pela transferência deste para Oeste do horst das Berlengas. Assiste-se também a uma progressiva migração do depocentro da bacia para Sul, ligada a movimentações nas falhas com orientação ENE-WSW.

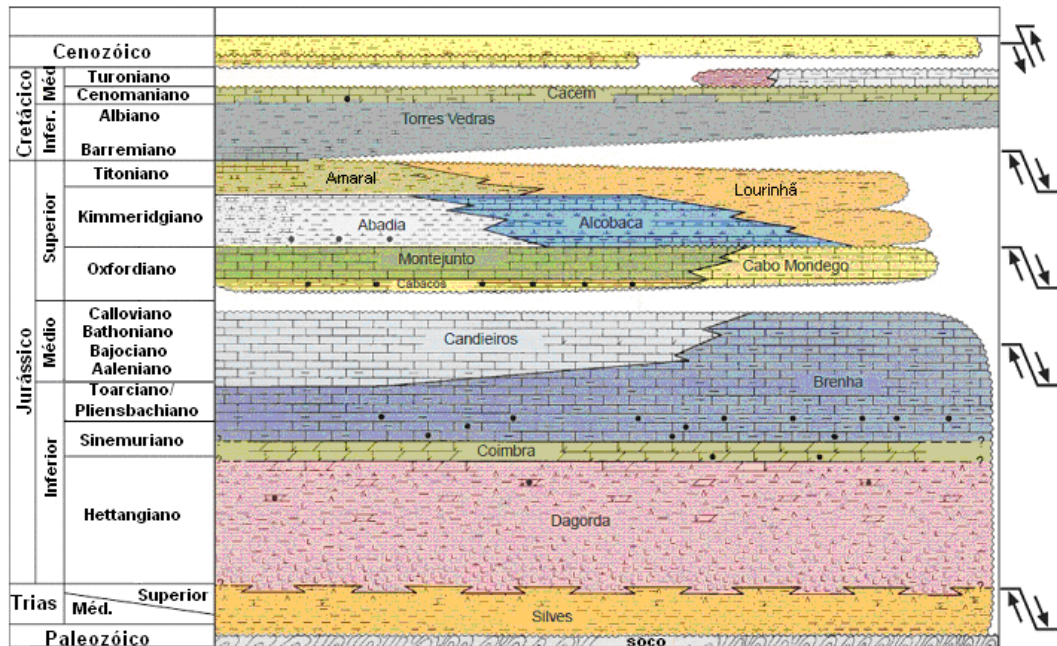


Fig.2.3. – Representação esquemática simplificada das principais Formações depositadas na Bacia Lusitânica, na área de ocorrência do magmatismo transicional mesozóico, com indicação dos períodos de maior actividade tectónica (cronologia das fases de “rifting”). (Adaptado de Rasmussen *et al.*, 1998).

Terá então ocorrido nova aceleração da distensão (terceira fase de “rifting”) a que se segue subsidência e deposição das formações de Abadia (argilas com níveis detríticos grosseiros, correspondente a súbito influxo de sedimentos siliciclásticos em grande parte da bacia, acompanhado de aumento significativo da taxa de subsidência), Alcobaca (alternâncias de margas, calcários detríticos e arenitos, correspondentes a ambiente de plataforma carbonatada sujeita a frequentes descargas siliciclásticas), Amaral (calcários oolíticos e conglomerados calcários de ambiente intertidal a infratidal) e Lourinhã (arenitos e margas de ambiente fluvial/deltaico).

Neste intervalo a influência da componente terrígena foi variável devido a flutuações no equilíbrio dinâmico entre as taxas de subsidência e de sedimentação. É no final deste período, marcado por emersão e erosão nesta área da bacia, antecedendo a última fase de “rifting”, que terá ocorrido o magmatismo transicional objecto do presente trabalho

(cf. Cap.3.). Kullberg *et al.* (2006) admitem a hipótese de esta fase de “rifting”, que situam próxima dos 142 Ma, estar relacionada com a formação de crosta oceânica na Planície Abissal do Tejo, que terá depois sido interrompida durante cerca de 10 a 15 Ma, até ao início da fase seguinte de oceanização.

O Cretácico inicial assenta em discordância sobre o Jurássico, que se apresenta dobrado e com inclinação considerável junto ao extremo Leste da bacia (Teixeira e Gonçalves, 1980). Como o Cretácico não apresenta a mesma deformação, deduz-se que terá havido uma fase intermédia de inversão tectónica precoce, ante-cretácica, com compressão aproximadamente E-W, eventualmente ligada ao desentumescimento térmico nesta região, resultante do “rift jumping” da BL para Oeste do horst das Berlengas. Desta compressão E-W terá resultado a movimentação e abertura de espaços em falhas com a mesma orientação, onde se instalaram os filões transversais ao eixo da bacia.

No Cretácico depositam-se a terceira (Valanginiano – Apciano Inferior) e quarta (Apciano Superior – Turoniano) séries sedimentares, pouco representadas na área de interesse deste trabalho, devido ao estado de colmatção da bacia (excepto a Formação de Torres Vedras, constituída por arenitos fluviais).

Muito importante também na evolução da BL poderá ter sido a movimentação associada aos alinhamentos de diapiros das Caldas da Rainha, Rio Maior – Porto de Mós e Leiria – Monte Redondo, ao longo dos quais se localizam as rochas ígneas aqui estudadas. Conforme anteriormente referido, a fixação temporal do início da halocinese é controversa, embora todos os autores relacionem a movimentação salina com o rejogo de falhas antigas do soco, como já tinha sido avançado por Zbyszewski (1959). Alguns autores (e.g. Wilson *et al.*, 1988; Montent *et al.*, 1988; Pinheiro *et al.*, 1996) consideram a halocinese factor importante na movimentação diferencial dos vários blocos, colocando o seu início no Jurássico Superior. Outros autores (e.g. Rasmussen *et al.*, 1998; Kullberg *et al.*, 2000), interpretam diferentemente os mesmos dados (perfis sísmicos e sondagens, para além das observações de campo), situando o início da halocinese bem dentro do Cretácico, eventualmente facilitada, ou mesmo desencadeada, pelo aquecimento associado ao magmatismo alcalino (terceiro ciclo). Estando o magmatismo transicional constrangido ao Jurássico final – Cretácico inicial (cf. Cap. 3) põe-se o problema de saber se houve alguma relação entre ele e a halocinese e, em caso afirmativo, se foi o magmatismo que precipitou a halocinese, se movimentações de blocos originadas pela tectónica salina abriram caminho à ascensão do magma, ou se os dois processos foram interdependentes e ocorreram em simultâneo.

3. LOCALIZAÇÃO ESPACIO-TEMPORAL DAS ROCHAS ÍGNEAS ESTUDADAS

A localização (coordenadas geográficas) dos afloramentos onde foram recolhidas as amostras utilizadas neste trabalho, bem como o tipo de estrutura a que pertencem (quando a identificação é possível), e o tipo de rocha consta da Tab.3.1. Como já foi referido, estes afloramentos distribuem-se por alinhamentos de direcção aproximada Norte-Sul, que passaremos a designar por A.Or. (alinhamento oriental, Rio Maior-Porto de Mós-Alqueidão da Serra-Vermoil) e A.Oc. (alinhamento ocidental, Caldas da Rainha-Nazaré- Leiria-Monte Real-Monte Redondo-Soure). Na Tab.3.1. as amostras do A.Or. têm fundo branco e as do A.Oc. fundo cinza claro.

Amost	Localidade	Latitude	Longitude	Estrut.	Textura	Litologia
BL01	Assenta / Freiria	39°21'11.81"N	8°57'21.67"W	Soleira?	Fanerítica gr. médio	Dolerito
BL03	Pé da Serra	39°22'35.80"N	8°56'24.32"W	?	Fanerítica gr. médio	Dolerito
BL04	S. Martinho da Teira	39°23'11.76"N	8°55'51.82"W	Soleira	Fanerít. gr. méd/fino	Dolerito
BL05	Portela da Teira	39°24'19.69"N	8°54'44.28"W	Soleira	Fanerítica gr. médio	Dolerito
BL06	Casais/S. Todo Mundo	39°17'48.91"N	9°68'40.90"W	Soleira	Fanerítica gr. fino	Dolerito
BL07	Pedreira/S. T. Mundo	39°17'42.47"N	9°01'15.38"W	Soleira	Fanerítica gr. fino	Dolerito
BL08	Serra de Todo o Mundo	39°17'25.01"N	9°01'51.20"W	Soleira	Fanerítica gr. fino	Dolerito
BL13	Vg. Monte Redondo	39°53'27.42"N	8°50'31.20"W	?	Fanerít. gr. méd/gros	Diorito
BL14	Montijos/M. Redondo	39°52'56.64"N	8°50'35.88"W	?	Fanerít. gr. méd/gros	Gabro
BL15	Carreira / Monte Real	39°52'30.79"N	8°50'43.62"W	Soleira?	Fanerítica gr. fino	Dolerito
BL16	Carreira / Monte Real	39°52'30.79"N	8°50'43.62"W	Soleira	Fanerít. gr. grosseiro	Diorito
BL18	Monte Real	39°51'07.24"N	8°51'19.91"W	Soleira	Fanerítica gr. méd.	Gabro
BL19	Calvárias/Filão Vermoil	39°49'20.53"N	8°39'24.88"W	Filão	Afanítica porfirítica	Basalto
BL21	Leiria / Castelo	39°28'38.71"N	8°48'30.56"W	Filão	Fanerít. gr. méd/gros	Gabro.
BL23	Codiceira	39°42'35.57"N	8°50'40.99"W	Filão	Fanerít. gr. fino/méd.	Dolerito
BL24	Alqueidão da Serra	39°37'04.37"N	8°47'07.66"W	?	Fanerít. gr. méd/fino	Dolerito
BL29	S. Bartolomeu / Nazaré	39°35'58.42"N	8°03'02.67"W	Doma	Fanerít. gr. grosseiro	Gabro

Tab.3.1. Localização e tipo de estrutura dos afloramentos origem das rochas estudadas.

A localização das rochas estudadas está também referenciada sobre a Carta Geológica de Portugal, escala 1:1 000 000 (Fig.3.1.), para identificação da envolvente geológica.

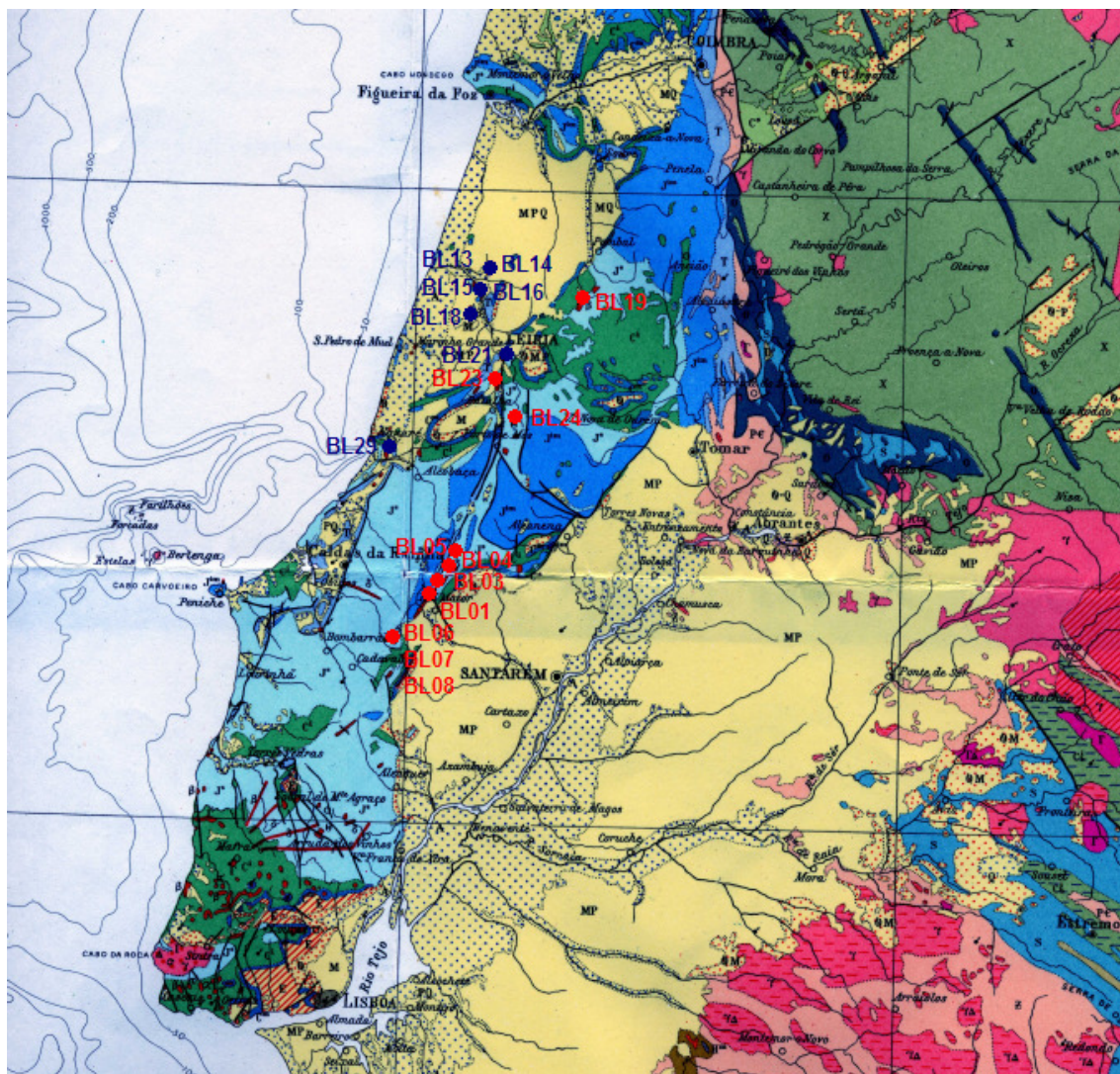


Fig.3.1. – Localização dos afloramentos origem das amostras estudadas sobre a Carta Geológica de Portugal, escala 1:1 000 000 (A.Or. a vermelho, A.Oc. a azul).

A Fig.3.2., adaptada de Schneider *et al.* (2008), mostra esquematicamente e de forma aproximada a localização das ocorrências magmáticas e a envolvente fisiográfica, as principais falhas afectando o soco (herdadas dos tempos variscos e que condicionaram a evolução da Bacia Lusitânica) e os principais diapiros salinos. Salienta-se a relação espacial entre o magmatismo transicional na Bacia Lusitânica e o diapirismo, que sugere, como já foi referido (cf. Cap. 2), que ambos os processos utilizaram as mesmas vias para ascensão (falhas antigas reactivadas). Note-se que as ocorrências do A.Oc. se localizam no sector setentrional da BL situando-se as do A.Or. no sector central.

Ferreira e Macedo (1893) apresentaram idades K-Ar da ordem de 140 a 133 Ma para alguns afloramentos do A.Or. e idades mais antigas (até 165 Ma) para afloramentos do

A.Oc. As idades atribuídas ao Jurássico Médio foram consideradas pelos próprios autores como meramente indicativas dado o estado de alteração das amostras não garantir rigor na determinação da idade. De facto, Grange *et al.* (2008) reportam idades U-Pb, determinadas em titanites, que variam entre 146 e 142 Ma para alguns destes afloramentos do A.Oc. (S. Bartolomeu, Leiria e Soure).

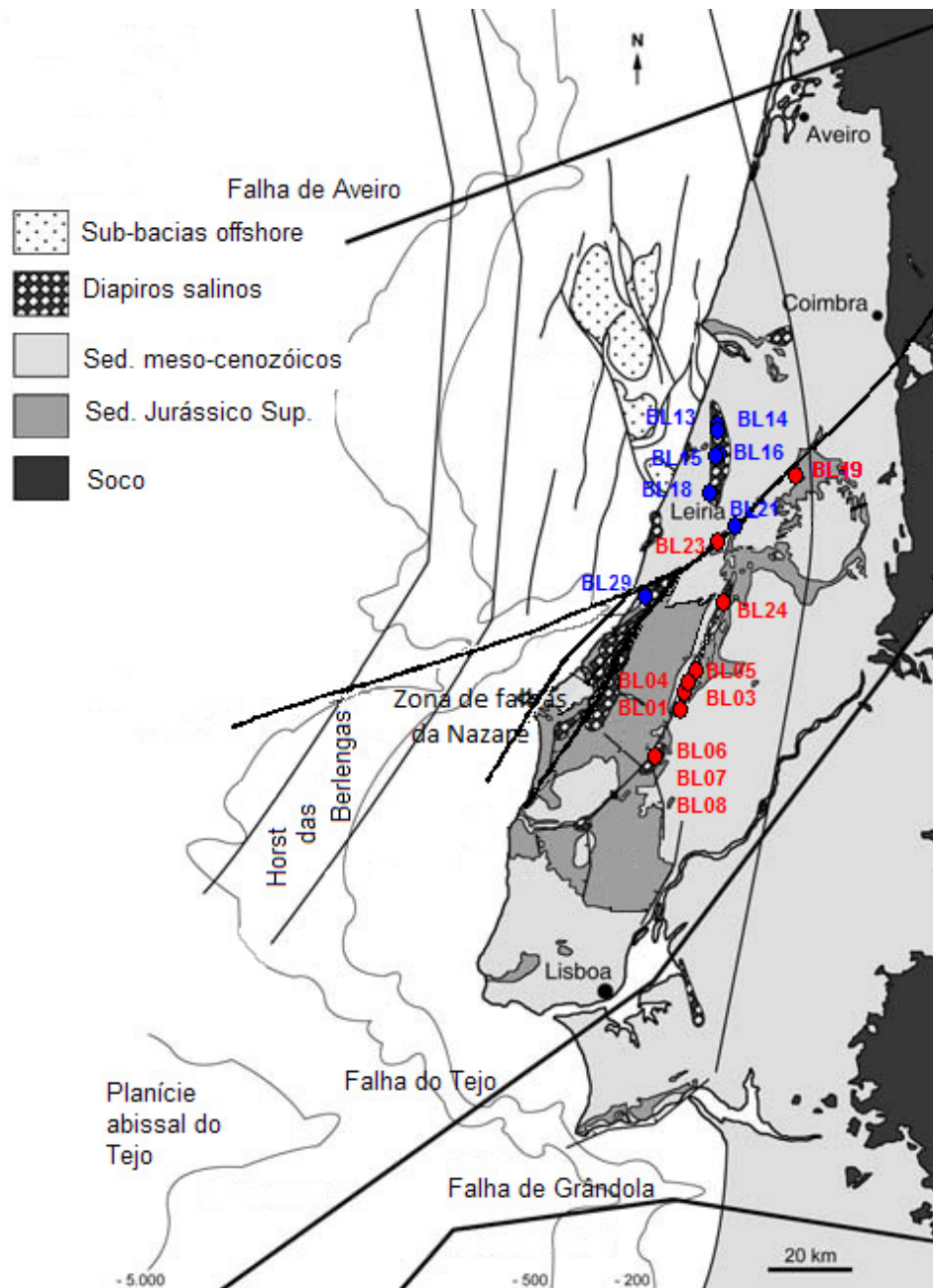


Fig.3.2. – Relações espaciais entre magmatismo transicional na Bacia Lusitânica (localização das amostras estudadas), falhas antigas do soco e diapirismo (adaptado de Schneider *et al.*, 2008). (A.Or. a vermelho, A.Oc. a azul).

3.1. Novas idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Para melhor constrangimento temporal deste ciclo magmático determinaram-se, no âmbito do presente trabalho, as idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de três amostras representativas de afloramentos do A.Or. (BL07 - Serra de Todo o Mundo, BL24 - Alqueidão da Serra e BL19 - Vermoil). Pretendeu-se privilegiar este alinhamento de forma a complementar o trabalho de Grange *et al.* (2008) que, como referido, se tinha centrado no A.Oc. As amostras escolhidas para análise, para além do critério geográfico, foram seleccionadas com base no grau de preservação das suas características magmáticas.

As amostras foram processadas e analisadas no Noble Gas Mass Spectrometry Laboratory da Oregon State University, Corvallis, USA. As idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de BL07 e BL24 foram determinadas em plagioclases e a de BL19 em amostra de rocha total. Na Fig.3.3. apresentam-se os correspondentes diagramas de espectro de idades que permitem visualizar os patamares obtidos. Considera-se que existe um patamar no espectro de idades quando um conjunto de pelo menos três secções adjacentes contém mais de 50% do total de ^{39}Ar libertado e as correspondentes idades são concordantes para um nível de confiança de 95% (Baksi, 2006).

Verifica-se que, segundo tais critérios, todas as amostras produziram bons patamares. Os patamares das plagioclases (BL07 e BL24) contêm toda ou a maior parte do ^{39}Ar libertado, o que confere excelente qualidade aos resultados obtidos. Digno de confiança é também o resultado obtido para a amostra BL19 ainda que o patamar observado corresponda a apenas 57.4% do ^{39}Ar libertado e a 6 das 13 fases de aquecimento. As primeiras três fases apresentam idade aparente inferior devido a perda de Ar pós-cristalização pelas posições da rede cristalina com menor energia de retenção.

Os parâmetros estatísticos MSWD e P apresentam para todos os casos valores respectivamente inferiores a 2.5 e superiores a 0.05, conferindo validade estatística aos resultados apresentados (Baksi, 2006) (veja-se Tab.3.2).

As idades de cristalização obtidas estão indicadas na Tab.3.2. Dada a estabilidade dos patamares obtidos, consideram-se as correspondentes idades mais precisas que as das isócronas. As isócronas indicam razões $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ iniciais indistinguíveis (dentro do intervalo de erro) da razão atmosférica (295.5), o que em princípio exclui a presença de Ar radiogénico à altura do fecho do sistema).

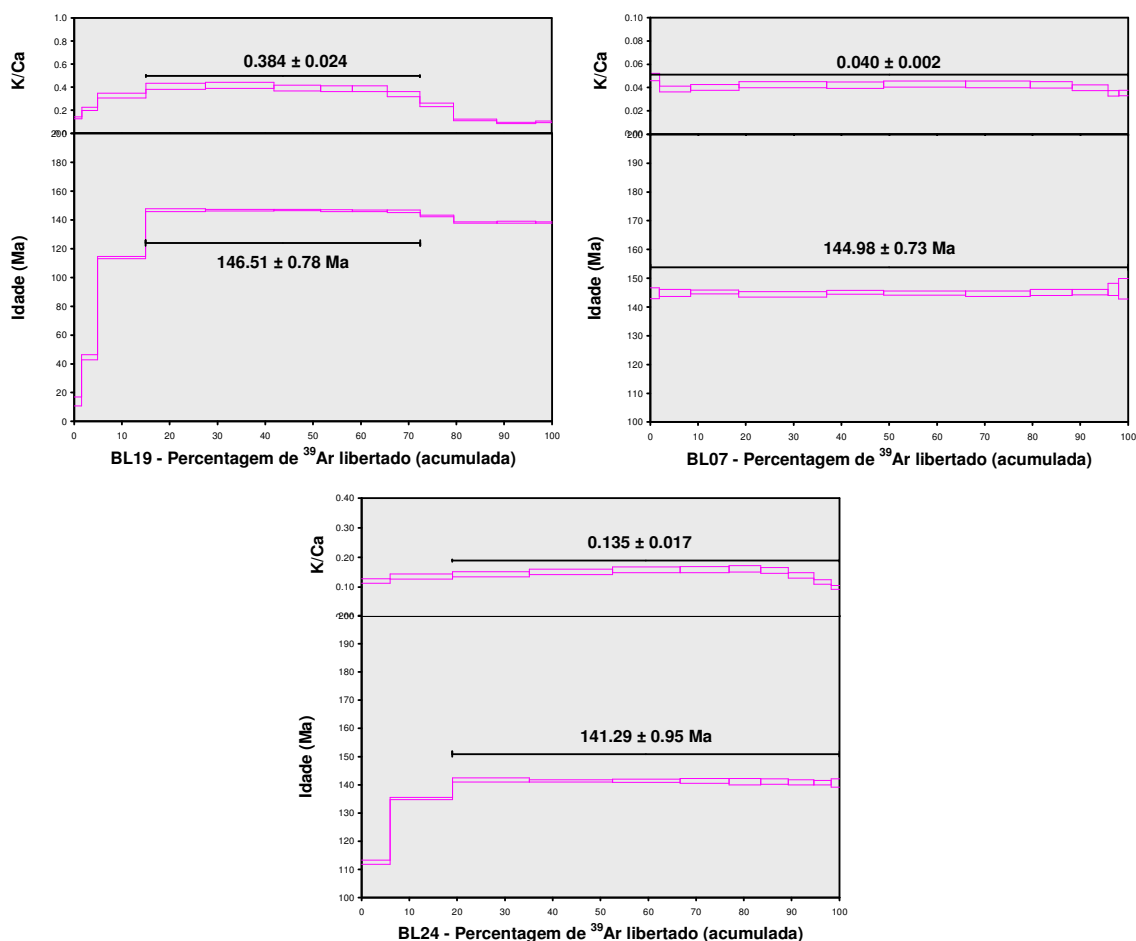


Fig.3.3. – Espectro de idades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ e razões K/Ca resultantes dos aquecimentos incrementais das amostras

Amostra	Caraterísticas do patamar						Características da isócrona			
	Idade (Ma \pm 2s)	Nºincr. usados	^{39}Ar (%total)	K/Ca(\pm 2s)	MSDW	P	Idade (Ma \pm 2s)	Intersec. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	MSDW	P
BL19	146.51\pm0.78	6/13	57.43	0.384 \pm 0.024	1.27	0.27	146.19 \pm 0.91	305.75 \pm 15.75	1.12	0.36
BL07	144.98\pm0.73	11/11	100	0.040 \pm 0.002	0.47	0.91	144.82 \pm 0.76	299.05 \pm 13.36	0.55	0.84
BL24	141.29\pm0.95	9/11	81.04	0.135 \pm 0.017	0.72	0.67	141.97 \pm 1.19	234.01 \pm 63.30	0.34	0.94

Tab.3.2. – Idades determinadas para as amostras da Bacia Lusitânica. MSWD e P são respectivamente o desvio quadrático médio ponderado e a probabilidade de ocorrência para um nível de confiança de 95%.

A Tab.3.3. reúne todas as idades publicadas para as rochas ígneas do ciclo transicional na Bacia Lusitânica.

Da análise da Tab.3.3. verifica-se que a discrepância entre idades determinadas por dois métodos para um mesmo afloramento são maiores para o alinhamento ocidental, com a idade K-Ar superior à U-Pb, o que pode ser justificado pelo elevado grau de alteração hidrotermal que estas rochas evidenciam e pela mobilidade do K nesse tipo de ambiente.

No alinhamento oriental, onde o grau de alteração é substancialmente inferior, os resultados são mais próximos, ainda que com as idades K-Ar sempre inferiores às correspondentes Ar-Ar.

Afloramento	Alinhamento	Método	Idade (Ma)	Autores
Serra de Todo o Mundo	Oriental	K-Ar	134±3	Ferreira e Macedo (1983)
		Ar-Ar	144.98±0.73	Este trabalho
Alcobertas	Oriental	K-Ar	133±3	Ferreira e Macedo (1983)
Alqueidão da Serra	Oriental	K-Ar	140±3	Ferreira e Macedo (1983)
		Ar-Ar	141.29±0.95	Este trabalho
Vermoil	Oriental	K-Ar	144±2	Ferreira e Macedo (1983)
		Ar-Ar	146.51±0.78	Este trabalho
Codiceira	Ocidental	K-Ar	165±3	Ferreira e Macedo (1983)
Soure	Ocidental	K-Ar	159±3	Ferreira e Macedo (1983)
		U-Pb	145.3±1.4	Grange <i>et al.</i> (2008)
Leiria	Ocidental	U-Pb	142.3±1.0	Grange <i>et al.</i> (2008)
S. Bartolomeu	Ocidental	U-Pb	146.5±1.6	Grange <i>et al.</i> (2008)

Tab.3.3. – Idades determinadas para rochas magmáticas do ciclo transicional na Bacia Lusitânica

As novas datações, conjuntamente com as que recentemente foram apresentadas por Grange *et al.*, (2008), sugerem que o ciclo magmático transicional terá tido duração bastante mais restrita ($\approx 5\text{Ma}$) que a que anteriormente se considerava ($\approx 32\text{Ma}$), concentrando-se no final do Jurássico Superior (Tithoniano) e início do Cretácico Inferior (Berriasiano). A actividade magmática transicional terá antecedido ou sido contemporânea do início da quarta fase de “rifting” na Bacia Lusitânica (e.g. Rasmussen *et al.*, 1998; Kullberg *et al.*, 2006). Este facto sugere que a génese magmática possa ter sido induzida por descompressão adiabática associada ao processo de “rifting”, quando esta zona da bacia estava completamente colmatada. Os resultados indiciam também a contemporaneidade de instalação em ambos os alinhamentos, embora as rochas do alinhamento ocidental correspondam a magmas mais evoluídos (cf. Cap.6).

Como já foi referido, a inexistência de datações recentes de filões transversais ao eixo da bacia deixa em aberto a questão de saber se a sua instalação foi ou não contemporânea das intrusões nos alinhamentos sub-meridianos.

4. PETROGRAFIA

A divisão das rochas estudadas (Tab.3.1.) por dois alinhamentos geográficos, um oriental (A.Or.) outro mais a ocidente da parte emersa da Bacia Lusitânica (A.Oc.) tem também fundamento petrográfico.

A primeira descrição petrográfica das rochas ígneas transicionais da BL foi feita há já mais de um século (MacPherson, 1883-87, conforme Martins,1991), e várias outras se lhe seguiram (e.g. Morais e Neiva, 1947; Zbyszewski e Andrade, 1956). A descrição que se segue tem por objectivo salientar alguns aspectos particulares das amostras estudadas, que podem ser relacionados com as características de química mineral e geoquímicas, abordadas nos capítulos subsequentes.

Em amostra de mão as rochas do A.Or. são doleritos de grão fino a muito fino (excepto BL19 que apresenta fenocristais de olivina no seio de uma matriz afanítica), escuras (devido ao maior conteúdo relativo em minerais máficos), sem indícios evidentes de alteração. As rochas do A.Oc. correspondem a gabros e dioritos de grão médio a grosseiro, geralmente mais claras que as anteriores (devido ao conteúdo equilibrado em minerais máficos, possivelmente piroxena e/ou anfíbola, e feldspatos de cor rosada clara e quartzo incolor).

Quando observadas em lâmina delgada, as amostras do A.Or. apresentam textura holocristalina, hipidiomórfica, geralmente intergranular mas podendo apresentar-se localmente sub-ofítica ou ofítica (e.g. BL01, BL04; Fig.4.1.), ou predominantemente ofítica (e.g. BL03, BL05; Fig.4.2.) em resultado da formação simultânea de plagioclase e clinopiroxena. Noutras amostras observam-se fenocristais de olivina no seio de uma matriz microcristalina (BL19; Fig.4.5.) ou constituída por grãos um pouco maiores (BL23, BL24; Fig.4.4).

Os minerais primários principais são olivina, plagioclase, clinopiroxena, óxidos de Fe-Ti, biotite e apatite. É de salientar a homogeneidade textural e mineralógica das amostras, com excepção de BL19 em que os fenocristais de olivina geralmente euédricos e bem preservados se destacam dimensionalmente da matriz constituída também por olivina, plagioclase, clinopiroxena e óxidos

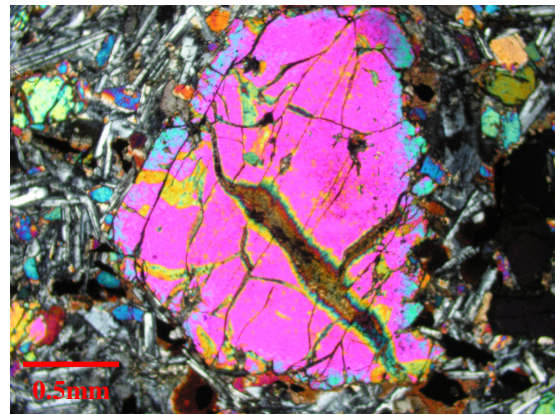
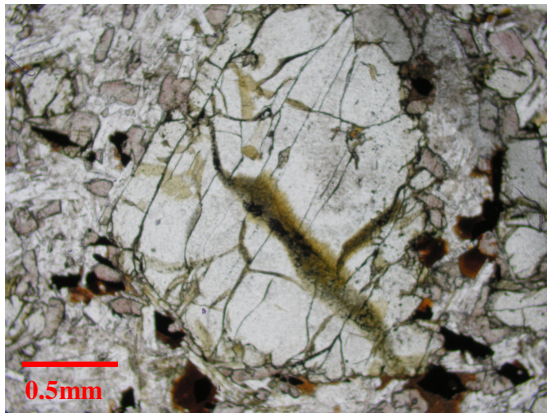


Fig.4.1. Fenocrystal de olivina com zonamento composicional no bordo e parcialmente serpentizado ao longo das fracturas, envolvido por matriz constituída por augite, plagioclase e óxidos (BL04).

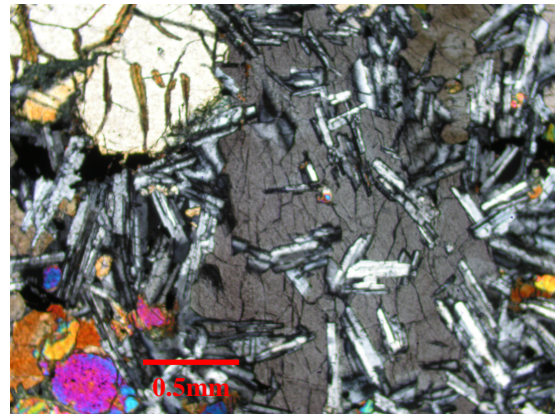


Fig.4.2. Cristal de augite com plagioclase (BL05).

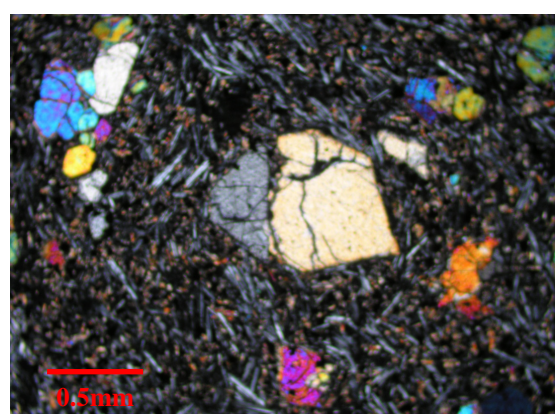
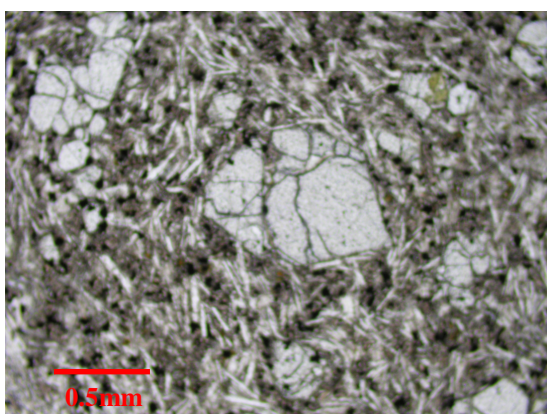


Fig.4.3. Fenocrystal euédrico de olivina no seio de matriz constituída por olivina, augite, plagioclase e óxidos. Note-se o contraste dimensional entre os fenocristais e a matriz, e a orientação preferencial das hastes de plagioclase (BL19).

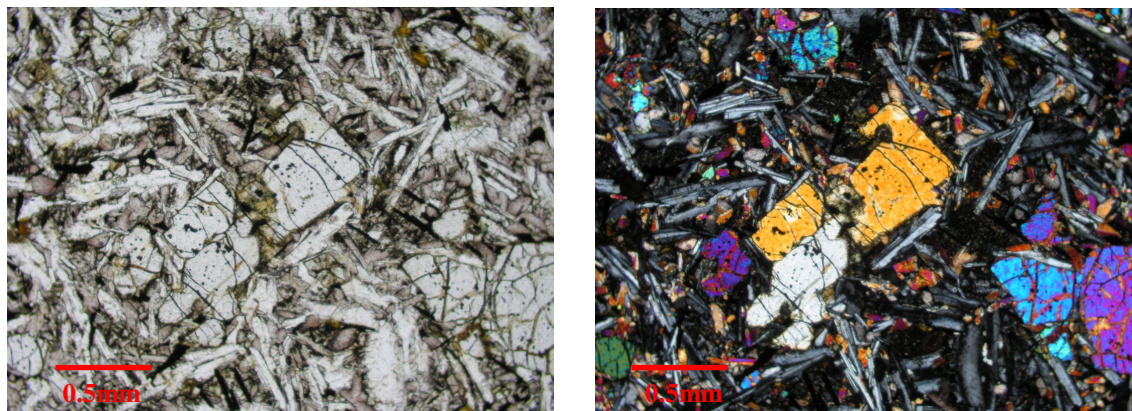


Fig.4.4. Fenocristais de olivina. Um, euédrico, sem zonamento, apresenta um golfo preenchido por matriz. Outro, anédrico, manifesta zonamento composicional (BL23).

A olivina apresenta-se euédrica a anédrica, fracturada, por vezes inalterada (BL19; Fig.4.3.), outras com serpentinização ao longo das fracturas (Fig.4.1.) que, nalguns casos se estende à totalidade do grão. Observam-se golfos preenchidos por matriz (Fig.4.4.), denunciando desequilíbrio químico entre a olivina e o líquido remanescente, que terá motivado início de reabsorção do mineral. Noutros casos os grãos de olivina apresentam-se zonados, traduzindo alteração da composição do líquido no decurso da cristalização do mineral. Observam-se também com alguma frequência pequenas inclusões de óxidos de Fe e Cr (Fig.4.4.).

A plagioclase apresenta-se em prismas, sem orientação preferencial constituindo uma rede. Só na amostra BL19 parece existir alguma orientação da plagioclase da matriz, contornando os fenocristais de olivina, podendo indiciar fluxo. Observam-se maclas polissintética segundo a Lei da Albite e macla conjugada de Carlsbad-Albite traduzindo, se não a ausência, pelo menos a raridade de feldspato alcalino. Não se vêem sinais de alteração significativa (para além de ligeira sericitização relativamente pouco frequente). A clinopiroxena é castanha muito clara correspondendo a augite, por vezes ligeiramente titanífera, geralmente anédrica e sem sinais de zonamento ou de alteração. Por vezes a augite contém micrólitos de plagioclase, comprovando a precedência do início da cristalização de plagioclase relativamente à augite.

Os óxidos apresentam-se geralmente sub-euédricos a anédricos, por vezes equidimensionais, outras vezes em hastes alongadas. Excepto no caso das cromites no interior das olivinas, os óxidos ocupam espaços intersticiais, correspondendo portanto a uma formação tardia.

Só se observa biotite em algumas das amostras. É abundante em BL04 e BL24, observando-se também em BL01 e BL03. É muito rara em BL05 e não se observa nas restantes amostras do A.Or. Onde existe, está geralmente associada aos óxidos e apresenta-se, por vezes, parcialmente alterada para clorite.

A apatite apresenta-se em hastes prismáticas muito finas, alongadas, geralmente incluída na plagioclase.

A ordem de cristalização, que se deduz da textura e dos critérios de eudria e inclusão é a seguinte:

- 1 – Óxidos de Fe-Cr, incluídos na olivina
- 2 – olivina, por vezes euédrica, frequentemente incluída em clinopiroxena
- 3 – Plagioclase (micrólitos incluídos na clinopiroxena) e apatite
- 4 – Rede de clinopiroxena e plagioclase, que se articulam de forma ofítica a intergranular
- 5 – Óxidos Fe-Ti e biotite, que ocupam os espaços intersticiais numa fase tardia da cristalização.

As texturas destas amostras (microfaneríticas a afaníticas) são concordantes com modos de jazida hipabissal, correspondentes a diques ou soleiras.

As amostras do A.Oc. são gabros (e.g. BL14, BL21) e dioritos (e.g. BL15, BL29), bastante alterados. Apresentam texturas holocristalinas, hipidiomórficas, predominantemente sub-ofíticas a ofíticas, de grão médio a grosseiro. Os minerais apresentam-se frequentemente fracturados (estas rochas terão sido mais afectadas que as do A.Or. pela inversão tectónica que levou à sua exumação), e manifestam geralmente sinais evidentes de alteração hidrotermal, por vezes muito intensa, traduzida pela substituição quase completa de minerais primários. Estes são, além da plagioclase e clinopiroxena que dominam a textura, os óxidos de Fe-Ti, anfíbola, apatite e biotite, ocupando espaços intersticiais. Algumas amostras (e.g. BL13, BL16) apresentam quartzo intersticial e outras (e.g. BL21, BL29) contêm esfena abundante.

A plagioclase apresenta frequentemente zonamento concêntrico, chegando por vezes à composição da albite (cf. Cap.5). Algumas amostras (e.g. BL14, BL15) manifestam um certo bimodalismo dimensional. Prismas milimétricos de plagioclase constituem uma rede, em cujos interstícios se observa plagioclase de dimensão inferior a 0.1 mm, juntamente com uma massa indistinta (possivelmente constituída por minerais resultantes da destruição completa de piroxena e/ou anfíbola).

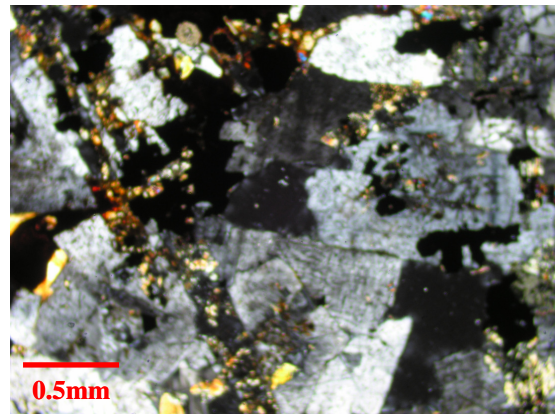
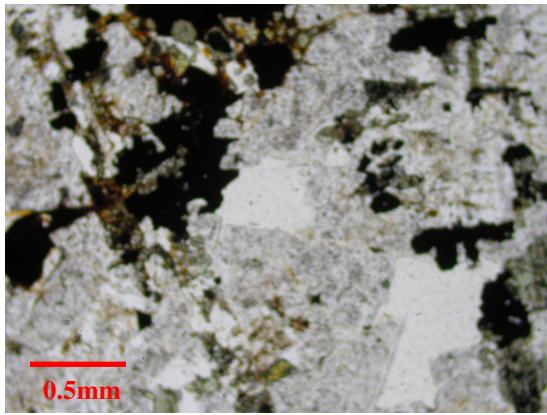


Fig.4.5. Saussuritização da plagioclase (BL29).

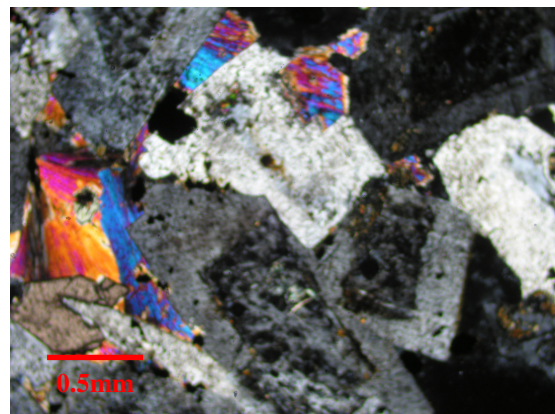
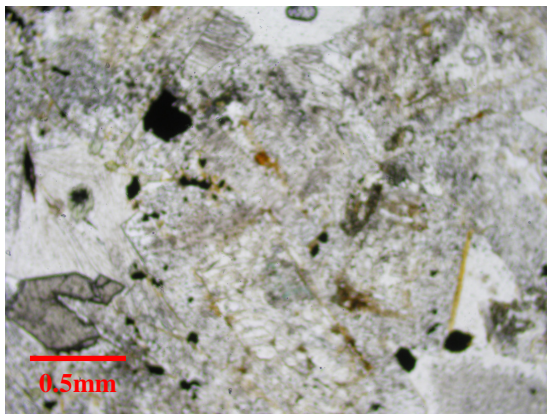


Fig.4.6. Prenite intersticial e esfena (BL29).

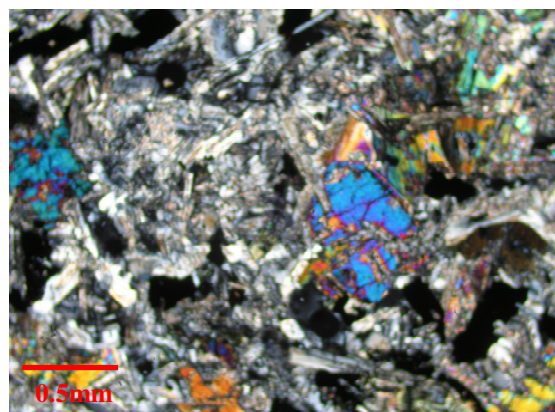
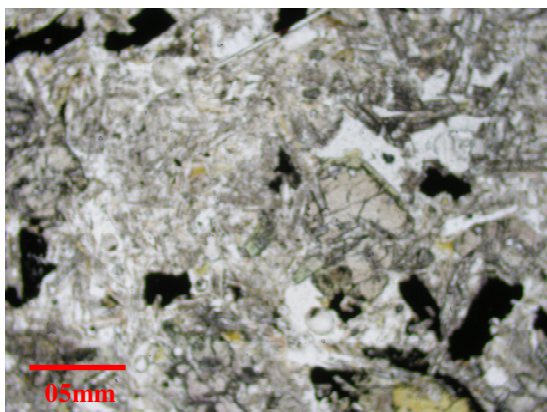


Fig.4.7. Augite bem preservada, com orla esverdeada, possivelmente aegirínica (BL21).

O grau de alteração da plagioclase é variável, apresentando-se bem preservada em BL14, ou com núcleos saussuritizados (e.g. BL21, BL29; Fig.4.5.), mais raramente com alguma sericitização. Outras vezes (e.g. BL18, BL29; Fig.4.6.) a alteração da

plagioclase origina prenite que aparece a preencher espaços intersticiais.

A clinopiroxena é castanha clara, augítica, ligeiramente titanífera. Apresenta-se desde bem preservada (e.g. BL21, BL29; Fig.4.7.) por vezes com orlas finas ligeiramente esverdeadas, possivelmente aegirínicas, explicitando a variação composicional do líquido enriquecido em Na e a oxidação do Fe, a parcialmente uralitizada (substituída por anfíbola verde clara, fibrosa, bastante pleocróica, possivelmente actinolite; BL14, BL16; Fig.4.8.).

Embora a anfíbola observada nas amostras do A.Oc. seja maioritariamente secundária, também se encontra hornblenda primária (e.g. BL16, BL18; Fig.4.10.), geralmente verde escura ou verde acastanhada, ocupando espaços intersticiais.

O quartzo não se manifesta em todas as amostras, mas observa-se em maior ou menor abundância (e.g. BL13, BL16), preenchendo intervalos intersticiais, por vezes em intercrescimentos granofíricos de desenvolvimento variável.

A esfena é abundante nas amostras BL18, BL21 e BL29, muitas vezes euédrica e bem preservada, outras vezes oxidada com exsolução de óxidos com composições variando da magnetite ao rútilo.

A biotite é rara apresentando-se geralmente substituída por clorite.

A apatite é também rara, aparecendo em prismas alongados, muito finos, geralmente associada à plagioclase.

Os óxidos são por vezes euédricos e equidimensionais, outras vezes alongados e esqueléticos (secundários, substituindo nomeadamente esfena). Observam-se também hidróxidos de Fe em algumas das amostras.

A sequência de cristalização que se deduz das texturas é:

- 1 – Plagioclase
- 2 - Apatite
- 3 – Plagioclase, clinopiroxena e anfíbola
- 4 – Óxidos, biotite e quartzo

Distinguem-se dois tipos de alteração posmagmática com características bastante diferentes. Nas amostras BL13 e BL16 observa-se uralitização parcial ou total da augite e formação de prenite e quartzo. Nas amostras BL21 e BL29 a augite, sem uralitização, apresenta finas orlas esverdeadas, esfena abundante, plagioclases saussuritizadas, feldspatos alcalinos sericitizados e óxidos de Fe-Ti esqueléticos.

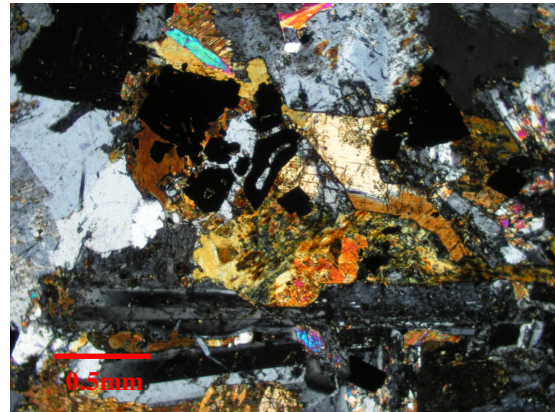
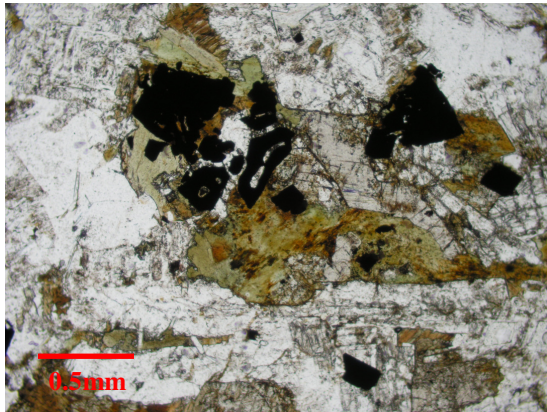


Fig.4.8. Augite parcialmente uralitizada (BL13).

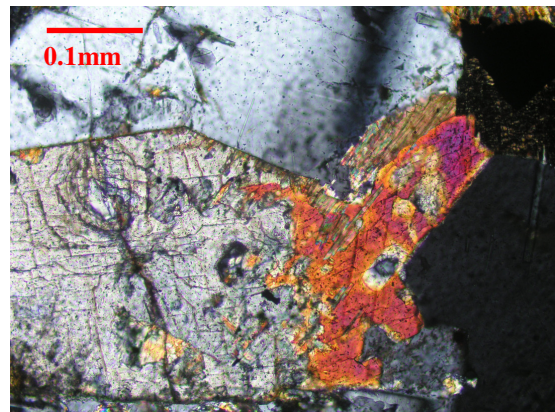
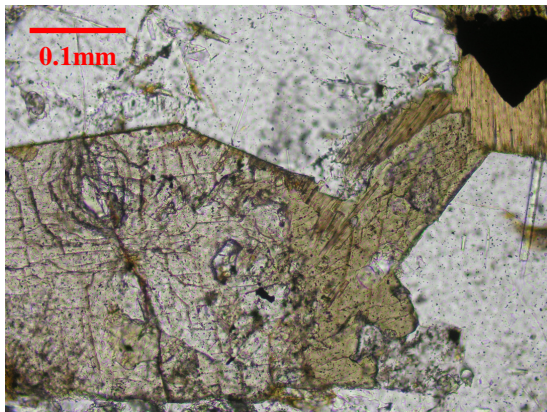


Fig.4.9. Augite euédrica passando a anfíbola. Notem-se as clivagens características dos dois minerais (BL13)

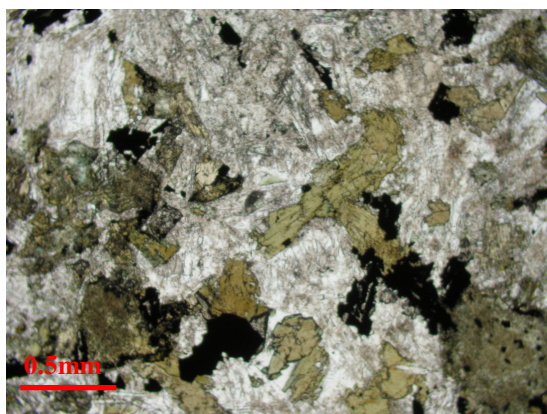


Fig.4.10. Horneblenda e óxidos esqueléticos em BL18. Note-se a substituição da plagioclase por prenite.

A amostra BL18 distingue-se das restantes por não conter clinopiroxena, sendo constituída essencialmente por feldspatos, hornblenda, esfena, óxidos de Fe-Ti, alguns com forma esquelética substituindo parcial ou totalmente a esfena, e abundantes carbonatos intersticiais.

As características texturais das amostras do A.Oc. correspondem a rochas plutónicas.

Uma avaliação modal expedita revela que a plagioclase é muito mais abundante que os feldspatos alcalinos. Mesmo nas rochas mais evoluídas do A.Oc. onde se observam facilmente, a percentagem modal de feldspatos alcalinos é sempre inferior a 10%. Também apenas em algumas das rochas deste alinhamento se observa quartzo que, contudo, só em BL13 e BL16 atinge 10 a 15%. Nestas condições, todas as rochas se projectam na zona sombreada do duplo triângulo classificativo da IUGS para rochas faneríticas (Fig. 4.11.). Assim, estas rochas são maioritariamente gabro/dioritos e algumas (particularmente BL13 e BL16) gabro/dioritos quártzicos.

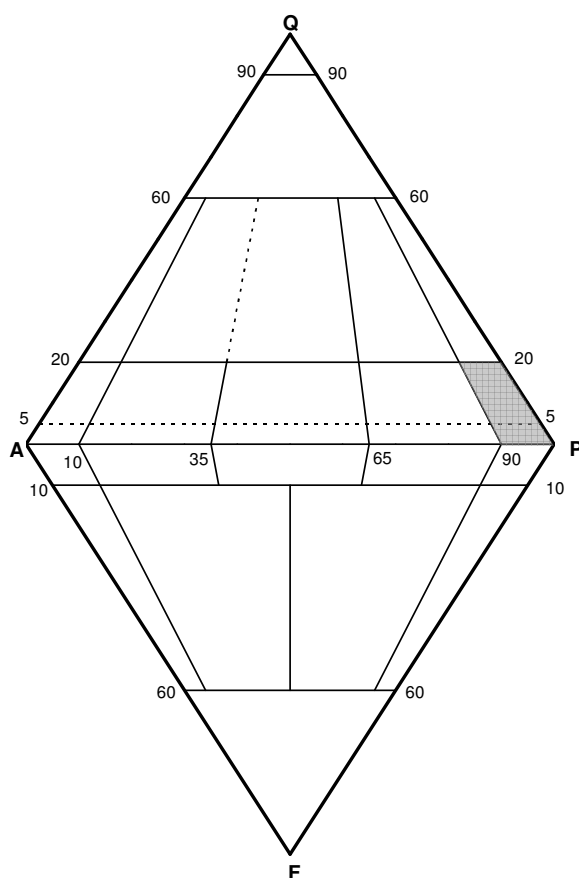


Fig.4.11. Duplo triângulo da IUGS, para rochas ígneas intrusivas. As amostras estudadas projectam-se na área sombreada.

5. QUÍMICA MINERAL

As análises de química mineral foram realizadas no Laboratório de Microsonda Electrónica do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com o equipamento JEOL SUPERPROBE, modelo JXA-8200, WD/ED COMBINED MICROANALYSER, utilizando padrões minerais naturais.

Constrangimentos ligados à calendarização deste trabalho e à disponibilidade do equipamento obrigaram a restringir as amostras e minerais analisados a um pequeno conjunto, que se admite reflectir a variabilidade do magmatismo transicional na BL. Estes constrangimentos levaram a que a janela de oportunidade para realização das análises tenha coincidido com um período de calibração do equipamento, na sequência da adopção de novos padrões, e impediram a confirmação de resultados em tempo útil. Considera-se, no entanto, dada a concordância qualitativa geral dos resultados obtidos com o espectável com base nas observações petrográficas e dados geoquímicos, que as conclusões extraídas, desde que tomadas como indicativas, são geralmente válidas (situação bem mais favorável que a ausência de resultados).

5.1. Olivinas

Só se observam olivinas nas amostras do A.Or. Analisaram-se olivinas nas amostras BL04, BL07 e BL19, e os resultados bem como as respectivas fórmulas estruturais, calculadas na base de três catiões e quatro oxigénios, constam da Tab.9.3.A (Anexo 9.3.). Da observação desta tabela verifica-se que o valor do Si em todas as análises efectuadas está compreendido entre 0.956 e 0.980 afu o que, desde logo, mostra que as análises de olivinas foram de algum modo afectadas pelos problemas anteriormente referidos.

Como os teores em Mn e Ca nunca ultrapassam 0.011 afu, pode assumir-se que as olivinas presentes nestas rochas são essencialmente soluções sólidas ferro-magnesianas. Verifica-se a maior variabilidade da componente forsterítica nos núcleos da amostra BL04 (Fo_{84.5} a Fo_{70.6}), sendo bastante menor na amostra BL19 (Fo_{84.2} a Fo_{81.9}). O valor forsterítico mínimo observado em bordos de cristais e grãos da matriz foi Fo_{66.2}.

Nas análises de pares núcleo e bordo do mesmo cristal, na generalidade dos casos observa-se correlação positiva do Ni e negativa do Mn e Ca relativamente a Fo. A diminuição de Fo do núcleo para o bordo traduz a maior facilidade do Mg,

relativamente ao Fe, em integrar a fase sólida. O mesmo tipo de comportamento do Ni reflecte o elevado valor do coeficiente de distribuição olivina-líquido para este elemento. O aumento dos teores em Mn e Ca juntamente com o aumento da componente faialítica é consequência da maior incorporação destes elementos quando diminui a abundância de Mg na fase líquida.

Em condições normais a olivina é o primeiro mineral a cristalizar a partir de um líquido magmático de composição basáltica. Como a composição da olivina é diferente da composição do magma, a sua extracção vai alterando a composição da fase líquida. Assim, a composição das olivinas que vão crescendo em equilíbrio com o líquido residual vai variando do núcleo para o bordo. Também os cristais que se começam a formar mais tarde na sequência de cristalização vão crescendo em equilíbrio com líquidos de composição cada vez mais afastada da inicial. O progressivo aumento da diferença composicional entre olivinas já formadas e o líquido remanescente origina desequilíbrio químico e reacção na periferia, tendendo a destruir as formas euédricas iniciais, e podendo mesmo levar à reabsorção do cristal, a menos que este seja isolado fisicamente do líquido (por outro mineral que o envolva).

Roeder e Emslie (1970) estabeleceram um critério que permite identificar as olivinas em equilíbrio químico com o líquido original, representado pela composição da rocha total. Este critério é traduzido pela relação

$$KD_{Fe^{2+}/Mg}^{ol/l} \sim 0.3$$

em que $KD_{Fe^{2+}/Mg}^{ol/l}$ representa o coeficiente de distribuição entre olivina e líquido da razão entre Fe^{2+} e Mg, ou seja $D_{Fe^{2+}}^{ol/l} / D_{Mg}^{ol/l}$.

Apenas um cristal de BL19 satisfaz este critério ($KD_{Fe^{2+}/Mg}^{ol/l} = 0.337$). Roeder e Emslie (1970) propõem um geotermómetro para cálculo da temperatura de formação das olivinas em equilíbrio, identificadas pelo critério anterior, dado por

$$\log D_{Mg}^{ol/l} = (3740/T) - 1.87$$

em que $D_{Mg}^{ol/l}$ representa o coeficiente de distribuição olivina/líquido do Mg e T a temperatura absoluta. A aplicação desta equação ao núcleo da olivina identificada (Fo_{84.2}) indica uma temperatura de formação de 1209°C.

5.2. Piroxenas

Os resultados de análises realizadas a piroxenas, bem como as respectivas fórmulas estruturais, calculadas na base da fórmula geral $M_2M_1T_2O_6$ (Morimoto *et al.*, 1988), constam da Tab.9.3.B (Anexo 9.3.).

Os teores em TiO_2 (BL04 – 1.3 a 2.8%, BL07 – 1.1 a 1.8%, BL19 – 0.8 a 4.0%, BL21 e BL29 – 0.2 a 1.8%) são geralmente superiores aos 0.5 a 0.8 das augites normais, embora inferiores aos 3 a 6% das augites titaníferas típicas, o que confirma o carácter ligeiramente titanífero sugerido pela petrografia.

A Fig.5.2.1. mostra as projecções das piroxenas analisadas no diagrama Q vs. S (Q=Ca+Mg+Fe²⁺, J=2Na) de Morimoto *et al.* (1988), e que permite classifica-las todas como Quad (cálcico-ferro-magnesianas).

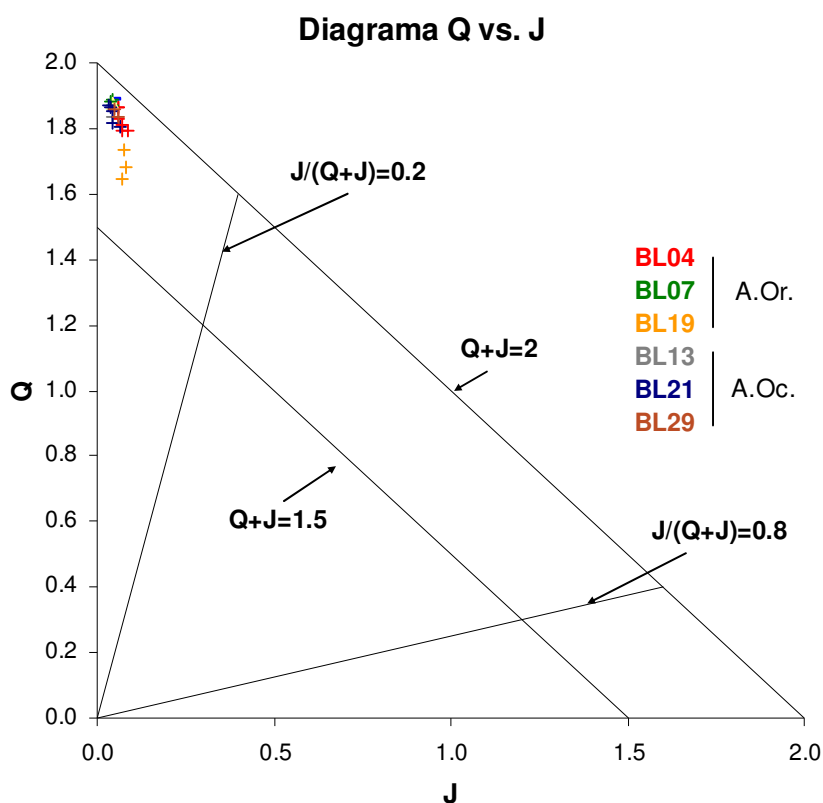


Fig.5.2.1 - Diagrama Q vs. J de Morimoto *et al.* (1988), que permite classificar todas as piroxenas analisadas como Quad (cálcico-ferro-magnesianas)

A subsequente projecção das composições das clinopiroxenas, de acordo com as respectivas percentagens nos termos extremos de soluções sólidas, no triângulo

volastonite-enstatite-ferrossilite (Fig.5.2.2.), mostra o carácter diopsídico das clinopiroxenas de BL04 e BL19 (Mg# 67.10 e 65.29; $Mg\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$) e augítico das restantes (Mg#<63.07). A mesma figura explicita a variação do Mg do núcleo (símbolos a cheio) para o bordo (símbolos abertos) nas várias clinopiroxenas analisadas.

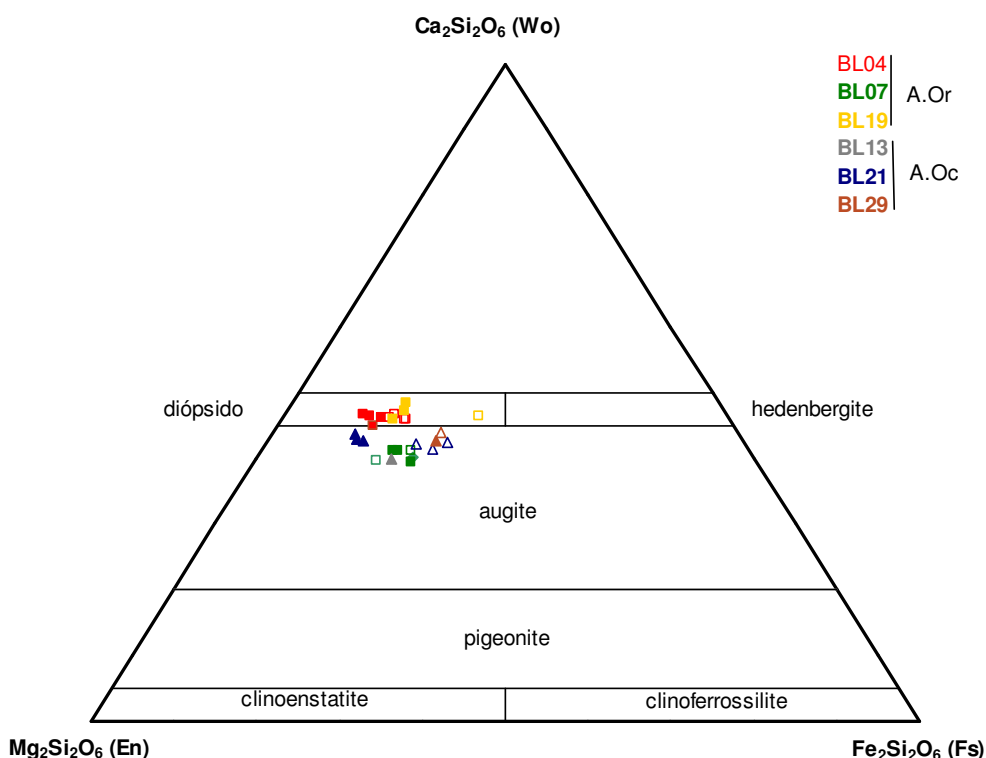


Fig.5.2.2. - Projecção das clinopiroxenas no triângulo volastonite-enstatite-ferrossilite que permite classificá-las como diópsidos e augites. Quadrados representam amostras do A.Or. e triângulos do A.Oc. Símbolos cheios representam núcleos e símbolos abertos os bordos de clinopiroxenas.

Observa-se uma relativa uniformidade composicional entre as piroxenas dos vários afloramentos. As pequenas variações entre núcleos e bordos sugerem cristalização rápida e num tempo único, não expressando a diferenciação que se observa nas olivinas e nos feldspatos.

Os diagramas da Fig.5.2.3. mostram a variação do teor dos principais iões (geralmente trivalentes) que acompanham na posição M1 a substituição de Si por Al na posição tetraédrica. A correlação positiva é evidente para o Ti, mais difusa para o Fe^{3+} e inexistente para Al e Cr. As razões deste comportamento prendem-se possivelmente

com a repartição do Al disponível entre as posições tetraédrica e octaédrica e com o teor muito baixo de Cr presente.

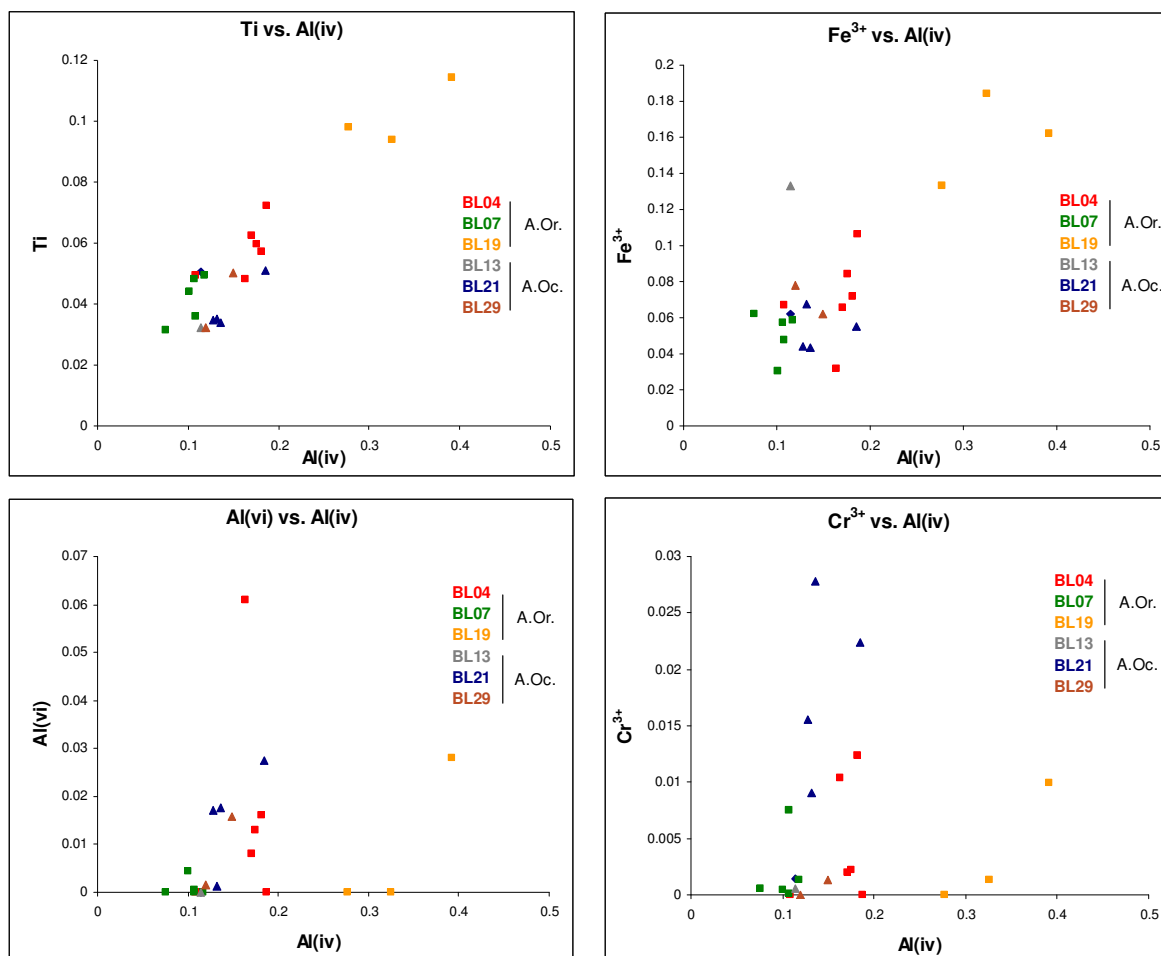


Fig.5.2.3 - Variação do teor dos principais iões trivalentes que acompanham na posição M1 a substituição de Si por Al na posição tetraédrica.

As piroxenas são muito sensíveis às variações de composição, temperatura e fugacidade do oxigénio, sendo consideradas diagnosticantes do tipo de líquido magmático de que cristalizam e, consequentemente podem ser usadas não só para discriminar a natureza química desse líquido (alcalino ou sub-alcalino) como também o ambiente tectónico em que decorreu a cristalização (Leterrier *et al.*, 1982).

A Fig.5.2.4. mostra o primeiro diagrama proposto por Leterrier *et al.* (1982) para discriminação das afinidades magmáticas utilizando a elevada sensibilidade das clinopiroxenas à composição dos magmas, e em que as projecções dum e doutro lado da fronteira de separação entre os campos alcalino e toleítico também sugere o carácter

transicional das rochas estudadas. Evidencia também as características marginalmente mais alcalinas das amostras mais primitivas do A.Or. (BL19 e BL04) e mais sub-alcalinas das mais evoluídas (BL07) do A.Or. e das amostras do A.Oc. (cf. Cap.6).

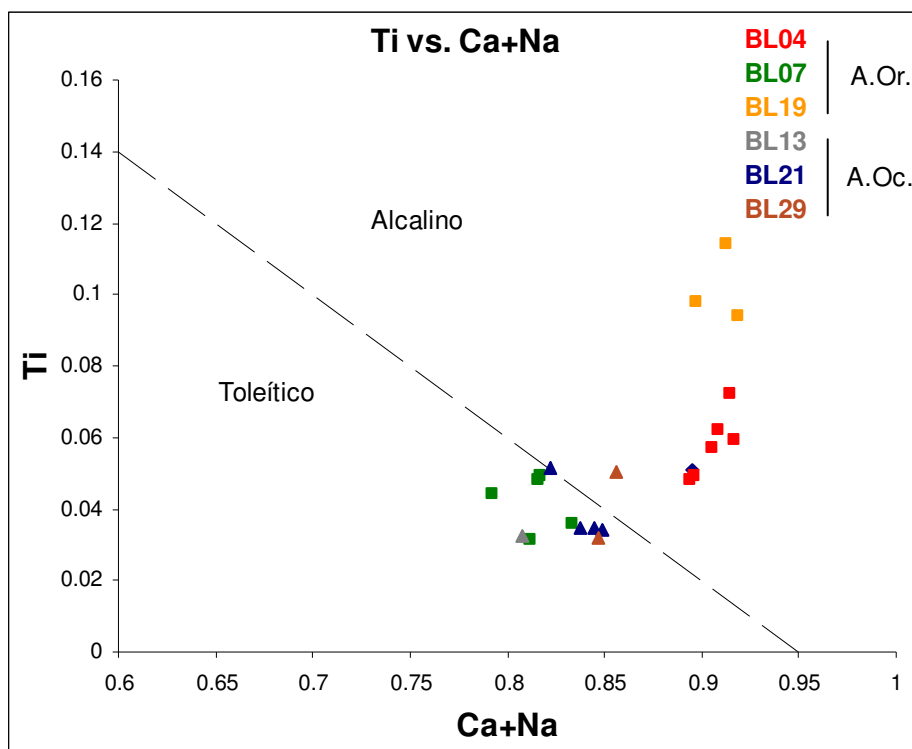


Fig.5.2.4. - Primeiro diagrama discriminativo de Leterrier et al. (1982) para identificação da filiação magmática com base na composição das clinopiroxenas.

5.3. Feldspatos

Os resultados das análises efectuadas a feldspatos constam da Tab.9.3. (Anexo 9.3.) onde figuram também as fórmulas estruturais respectivas, calculadas na base da fórmula geral MT_4O_8 , e as correspondentes composições na forma de termos extremos de soluções sólidas. Estas composições estão projectadas no diagrama triangular da Fig.5.3.1., onde cada amostra está identificada por uma cor, correspondendo o símbolo cheio à composição do núcleo e o símbolo aberto à do bordo, com quadrados a representarem amostras do A.Or. e triângulos o A.Oc.

Da observação da Fig.5.3.1. verifica-se que os feldspatos das amostras do A.Or. são plagioclases, predominantemente labradorites (An_{50} a An_{70}). Na amostra BL19 as análises correspondem a plagioclases da matriz, que variam entre $An_{63.2}$ e $An_{56.7}$. Para BL04 encontram-se composições do núcleo entre $An_{70.0}$ e $An_{62.8}$ enquanto os bordos

variam de $An_{62.0}$ a $An_{21.9}$ (apenas numa das análises a composição do bordo sai do domínio das labradorites, correspondendo a anortoclase). As composições das plagioclases da amostra BL07 apresentam uma maior gama de variação, com os núcleos no intervalo $An_{69.3}$ a $An_{60.4}$ (o núcleo de andesina corresponde a um cristal de matriz) e os bordos entre $An_{59.7}$ e $An_{21.7}$, já no campo da oligoclase.

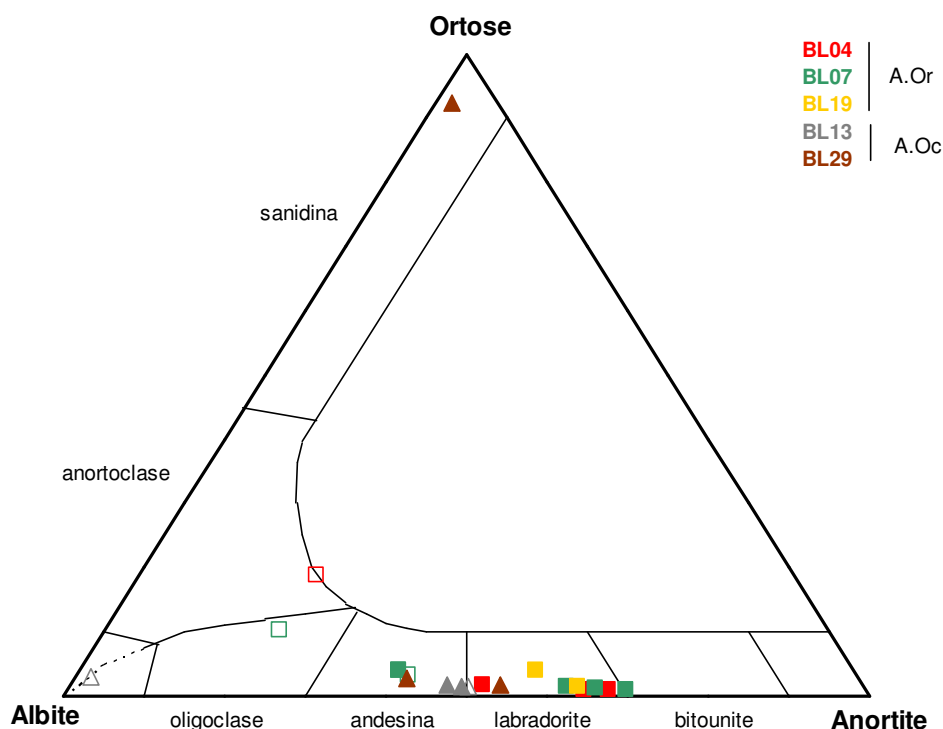


Fig.5.3.1. - Diagrama triangular para classificação dos feldspatos em função das percentagens em de termos extremos de soluções sólidas. Quadrados representam amostras do A.Or. e triângulos o A.Oc. Símbolos a cheio a composição do núcleo e abertos a do bordo.

Note-se que as composições de dois micrólitos de plagioclase no interior de clinopiroxenas apresentam $An_{58.1}$ (BL04) e $An_{53.9}$ (BL07), bastante abaixo das concentrações máximas em Ca para núcleos de plagioclase nas mesmas amostras. Esta diferença poderá eventualmente estar relacionada com maior disponibilidade de Al e Na no líquido na fase precoce de cristalização da plagioclase, anterior ao início da cristalização de clinopiroxena.

A variabilidade dos feldspatos é muito maior nas amostras do A.Oc. Nas amostras BL13 e BL29 os gradientes composicionais no interior do mesmo cristal de feldspato são enormes. A título de exemplo cite-se um perfil através de um cristal de BL13 em que o núcleo é labradorite e ao longo do percurso passa a andesina, depois a anortoclase,

sendo o bordo albite com An_5 . Na amostra BL29 um núcleo de andesina passa a um bordo de ortose com Or_{92} . Este tipo de variações estará possivelmente relacionado com a disponibilidade local dos vários elementos que integram o feldspato e com a “agressividade” com que os vários minerais em formação simultânea “competem” pelos vários elementos, principalmente plagioclase e clinopiroxena pelo Ca, exprimindo a evolução composicional do líquido à medida que decorre a cristalização fraccionada.

Os limites composicionais anteriormente indicados para os núcleos das plagioclases em termos de percentagem de anortite traduzem a diminuição do conteúdo em Ca da plagioclase com o avanço do processo de diferenciação do magma, ao mesmo tempo que vai aumentando o teor em Si e Na, com a concomitante diminuição da substituição de Si por Al nas posições tetraédricas.

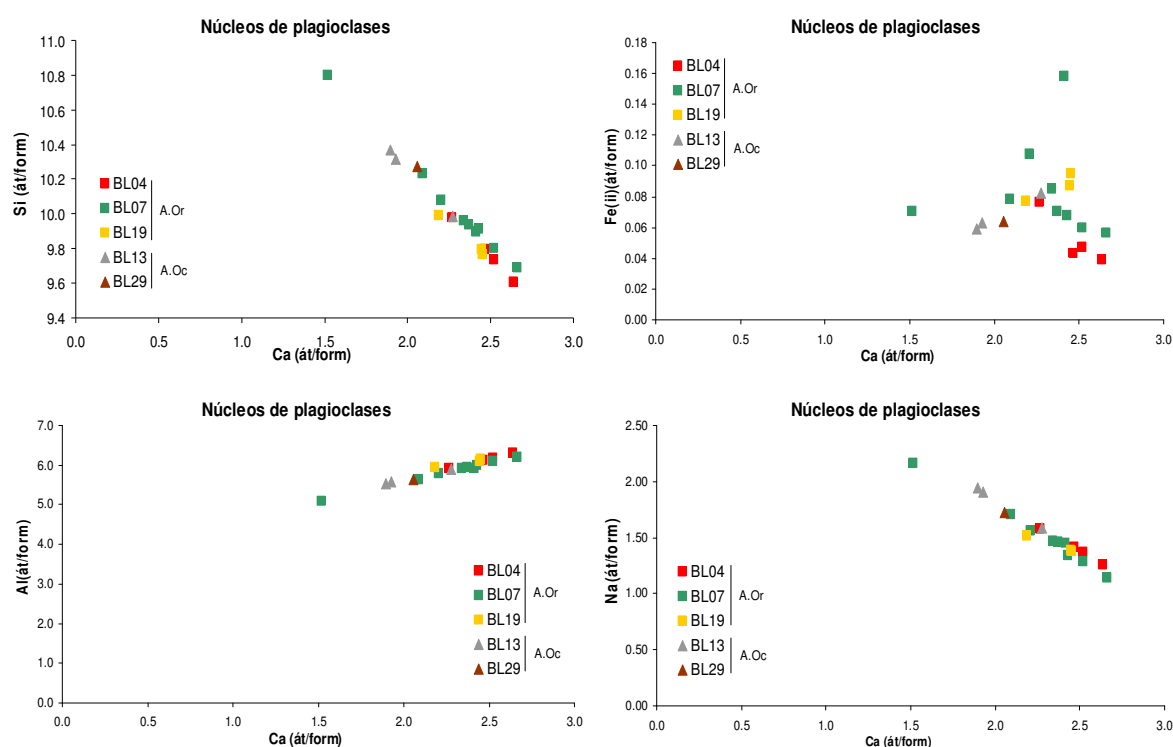


Fig.5.3.2. - Variação da composição dos núcleos de plagioclases com o conteúdo em Ca

Esta evolução está bem evidenciada nos diagramas da Fig.5.3.2. que representam a variação do teor dos vários elementos, em termos de átomos por fórmula unitária, contra o Ca. Note-se a correlação positiva entre Al e Ca e negativa do Si e Na. Esta substituição gradual do par Al – Ca por Si – Na reflecte o progresso da diferenciação e aponta para um estágio evolutivo mais avançado dos magmas que originaram as rochas

do A.Oc. que as do A.Or.

As pequenas quantidades de Fe^{2+} que substituem o Ca decorrem possivelmente de flutuações da disponibilidade local dos vários elementos no decurso do crescimento dos cristais, dependente das suas abundâncias e das suas taxas de difusão num meio mais ou menos viscoso (determinado pelo grau de polimerização da sílica), daí não se identificar qualquer correlação entre os teores de Ca e Fe^{2+} .

5.4. Anfíbolas

Não se observaram anfíbolas nas amostras do A.Or. No A.Oc. é frequente a substituição parcial ou total da augite por anfíbola (uralitização da clinopiroxena, cf. Cap.4). Identificam-se, contudo, nas amostras BL13 e BL16 algumas anfíbolas que, óptica e texturalmente parecem primárias (verde acastanhado a verde escuro, pleocroísmo intenso, bordos bem definidos, algumas com as duas direcções de clivagem características). As análises obtidas para algumas destas anfíbolas constam da Tab.9.3.D (Anexo 9.3.), bem como as respectivas fórmulas estruturais calculadas com base na fórmula geral $\text{AB}_2^{\text{VI}}\text{C}_5^{\text{IV}}\text{T}_8\text{O}_{22}$. A distribuição dos elementos componentes pelas várias posições estruturais foi feita de acordo com a metodologia recomendada por Leake *et al.* (1997), com base em 23 O e normalização para 13eCNK, e usando a equação de Droop (Droop, 1987) para a partição do Fe total em Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Todas as anfíbolas analisadas têm $(\text{Ca}+\text{Na})_{\text{B}} > 1.00$ e $\text{Na}_{\text{B}} < 0.5$, tratando-se portanto de anfíbolas cálcicas. Como todas apresentam $(\text{Na}+\text{K})_{\text{A}} < 0.5$ projectam-se no diagrama da Fig.5.4.1., classificando-se (Leake *et al.*, 1997) maioritariamente como magnésio-horneblendas. Apenas uma anfíbola da amostra BL16 se projecta no campo da actinolite. Das análises realizadas no núcleo, interzona e bordo da mesma anfíbola verifica-se aumento do Si e diminuição do Al do núcleo para o bordo. Os outros elementos apresentam variações irregulares do núcleo para o bordo, reflectindo maior flexibilidade no preenchimento das posições octaédricas e possivelmente flutuações na abundância local dos vários elementos durante o crescimento dos cristais.

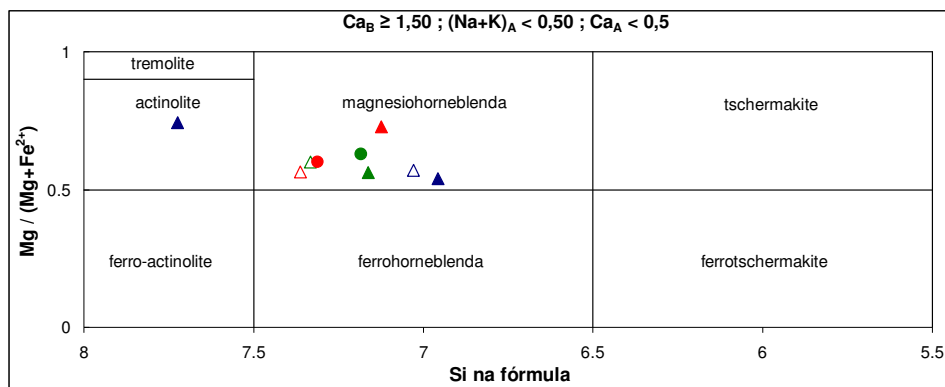


Fig.5.4.1. - Classificação das anfíbulas primárias de BL16 (azul) e BL13 (vermelho e verde). Triângulos cheios representam núcleos, círculos a interzona e triângulos abertos os bordos dos cristais.

5.5. Óxidos

As análises de óxidos, devido aos condicionalismos referidos no início do capítulo, devem considerar-se apenas como indicações qualitativas. Podem, no entanto, referir-se algumas características gerais. Assim, todos os óxidos analisados inclusos em olivinas (BL19) contêm uma quantidade apreciável de Cr e Al (cerca de 20% e 30 a 35%, respectivamente). Muitos dos óxidos analisados, tanto do A.Or. como do A.Oc. são constituídos essencialmente por FeO e TiO₂ pelo que deverão tratar-se de ilmenites. Observam-se (BL21, BL29) óxidos esqueléticos, secundários, (Fig.5.5.1.), com sectores constituídos uns por magnetite outros por rútilo quase puros, intercalados com sectores constituídos por ilmenite, outros por esfena, pelo que devem ser produto de exsoluções resultantes de alteração de cristais de esfena.

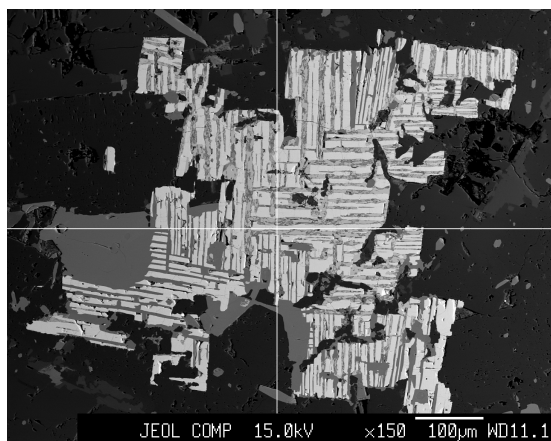


Fig.5.5.1. Conjunto de óxidos esqueléticos, resultantes de exsolução (BL29). Esta imagem ilustra a utilização do equipamento JEOL SUPERPROBE como microscópio electrónico de varrimento (x 150).

6. GEOQUÍMICA

Conforme referido no enquadramento geológico (Cap.2) as rochas aqui estudadas intruem falhas pré-existentes afectando o soco varisco, acompanhando em muitos casos diapiros salinos que também usaram os mesmos caminhos de ascensão. Dividem-se geograficamente por dois alinhamentos: um oriental (A.Or.), seguindo a orientação dos diapiros salinos de Rio Maior a Porto de Mós e prosseguido por Alqueidão da Serra e Vermoil; outro ocidental (A.Oc.) que acompanha os diapiros salinos Caldas da Rainha – Nazaré e Leiria – Soure. Esta divisão também tem expressão petrográfica (cf. Cap.4), mineralógica (cf. Cap.5) e composicional, sendo esta última dimensão discutida seguidamente.

Os dados base utilizados neste capítulo são análises químicas de rocha total realizadas no ACTLABS (Canadá) sobre amostras das rochas estudadas preparadas e pulverizadas no GeoFCUL (ver Anexo 9.1.1.), cujos resultados e métodos analíticos usados constam do Anexo 9.1.2., e análises isotópicas de Sr e Nd realizadas no LGIUA (Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro) para um subconjunto representativo das rochas estudadas. Os procedimentos de pré-concentração laboratorial e espectrometria de massa estão descritos no Anexo 9.4. e os resultados das análises constam do ponto 6.3. deste capítulo.

6.1. Elementos maiores

Antes de identificar as principais diferenças composicionais entre os dois grupos (que continuaremos a designar por A.Or. e A.Oc.) convém salientar o que têm em comum, ou seja, o seu carácter transicional, entre as séries sub-alcalina e alcalina. Este aspecto ressalta da Fig.6.1.1., diagrama total de álcalis vs. sílica (TAS também no acrónimo inglês, geralmente referido na literatura) de Le Bas *et al.* (1986), a que se acrescentam as linhas de separação entre os campos sub-alcalino e alcalino propostas por Kuno (1966) e de Irvine e Baragar (1971), conforme são referidas em Rollinson (1993).

As projecções das composições das rochas estudadas neste diagrama, junto às linhas de separação dos campos, justificam a designação de transicionais, mas começam também a sugerir a distinção entre os dois grupos, com as rochas do A.Oc. geralmente mais evoluídas (maior percentagem em sílica). Verifica-se também aqui que algumas rochas

do A.Oc. se destacam das restantes, apresentando teores em alcalis mais elevados que as outras amostras com concentrações semelhantes em SiO_2 . Este carácter decerta forma individualizado mantém-se, como se verá, noutros contextos.

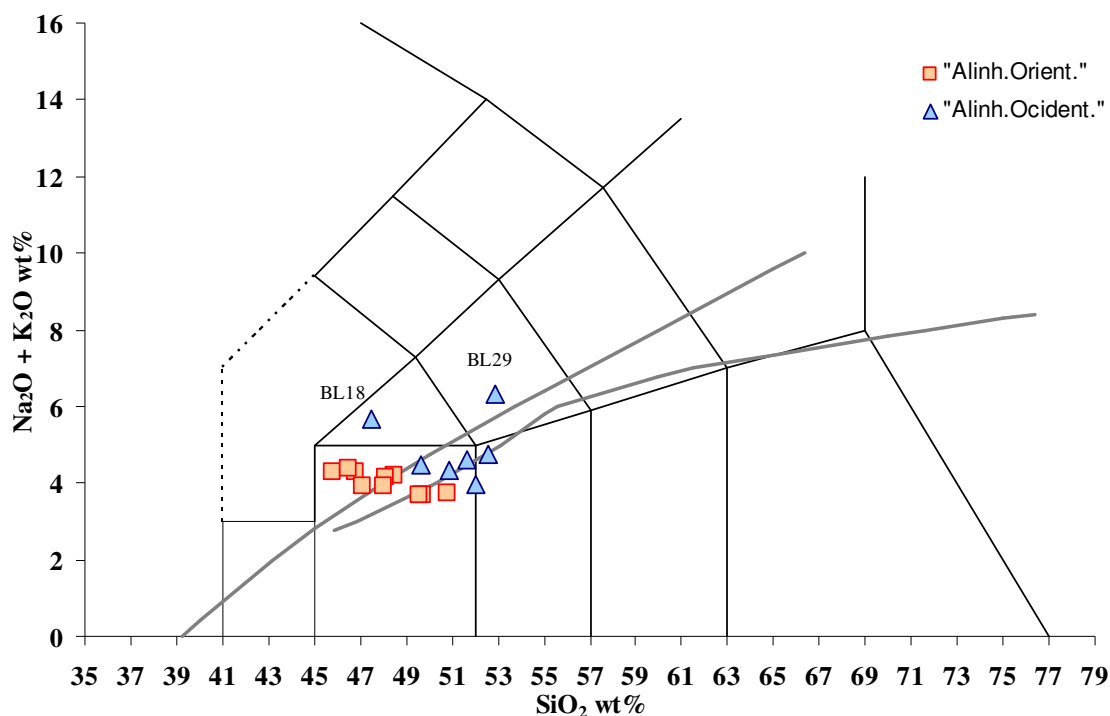


Fig.6.1.1.- Diagrama álcalis total vs. sílica (TAS) de Le Bas *et al.* (1986), em que as linhas de separação entre os campos sub-alcálico e alcalino são as de Kuno (1966) e de Irvine e Baragar (1971), conforme são referidas em Rollinson (1993). Os quadrados representam amostras do A.Or. e os triângulos as do A.Oc.

A Fig.6.1.2. relaciona separadamente os conteúdos em Na_2O e K_2O com o teor em sílica e entre si. As linhas de separação dos campos são de Middlemost (1975), conforme referidas em Wilson (1989). Estes diagramas também confirmam o carácter transicional das rochas estudadas, de forma mais nítida para o Na que para o K.

Nestes diagramas nota-se o enriquecimento em Na e empobrecimento em K das amostras BL18, BL21 e BL29, relativamente às restantes amostras do A.Oc. Para as amostras do A.Or. observa-se uma separação em três subgrupos determinada pelo conteúdo em sílica, distinguindo-se a amostra BL19, relativamente sub-saturada, e as amostras BL07 e BL08 (que noutros contextos são acompanhadas por BL06), mais próximas da saturação.

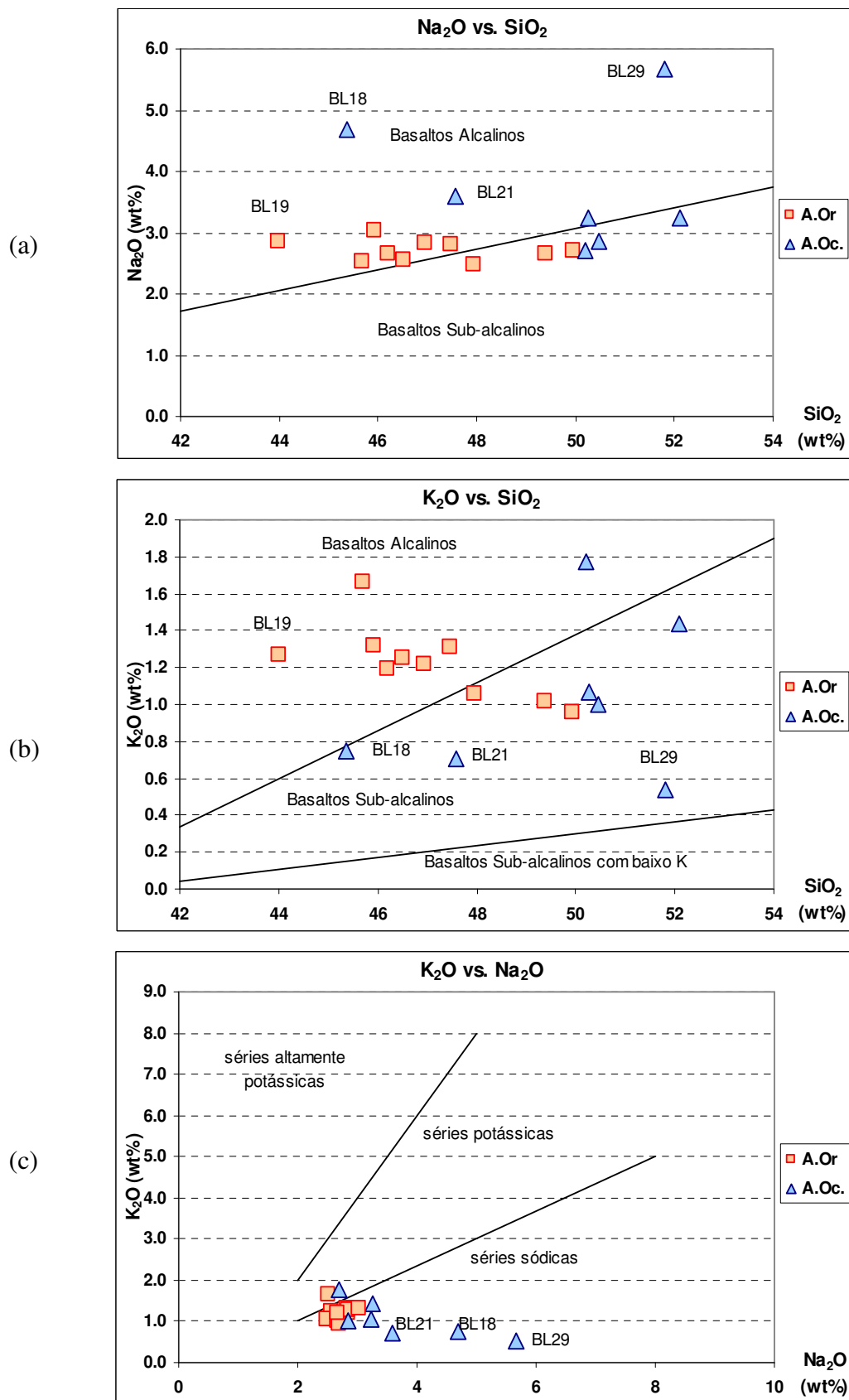


Fig.6.1.2. Variabilidade dos teores em Na₂O e K₂O relativamente à SiO₂ (a) e (b), e um relativamente ao outro (c). Os quadrados representam o A.Or. e os triângulos o A.Oc.

A Fig.6.1.2.(c) compara directamente os conteúdos em Na₂O e K₂O. Para além do carácter sódico verifica-se a homogeneidade das amostras do A.Or. e a dispersão relativa das do A.Oc., com as três já referidas (BL18, BL21 e BL29) a revelarem enriquecimento em Na acompanhado de ligeira depleção em K.

A sub-divisão dos dois grupos de rochas (A.Or. e A.Oc.) está também patente nas composições normativas (Fig.6.1.3). Do A.Or. destacam-se as amostras BL06, BL07 e BL08, próximas da sobre-saturação (embora apenas BL08 o seja normativamente), sendo todas as restantes claramente sub-saturadas (todas apresentam olivina normativa superior a 15% do total). Das amostras do A.Oc. apenas BL18 e BL21 apresentam nefelina normativa, o que se explica pelas relativamente baixas concentrações em SiO₂ e elevadas em Na₂O (a amostra BL29 que, noutros contextos, tende a constituir com estas um subgrupo do A.Oc., não se evidencia aqui, devido ao teor mais elevado em SiO₂). De notar ainda que as amostras do A.Oc. que contêm quartzo normativo se projectam próximo da linha de separação, demonstrando o seu carácter pouco super-saturado.

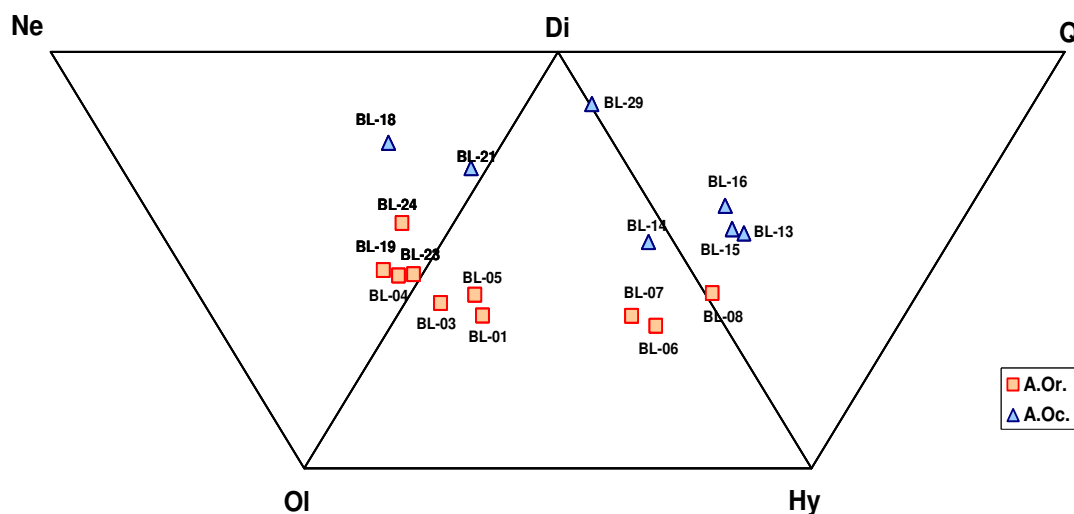


Fig.6.1.3. Projecções das composições normativas CIPW das rochas estudadas segundo Thomson (1984), conforme Rollinson (1993).

O número de Mg (Mg#) é determinado como $Mg\# = Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+})$, sendo Fe^{2+} calculado a partir do resultado analítico para $Fe_2O_3(T)$ utilizando as razões Fe_2O_3 / FeO recomendadas por Middlemost (1989) para rochas vulcânicas em função da localização da projecção de cada rocha no diagrama TAS de Le Maitre (1989), isto é, em função do grau de evolução. Os valores usados foram retirados de Rollinson (1993).

A olivina é o primeiro mineral a diferenciar-se no decurso da cristalização fraccionada de magmas basálticos primários. Como o Mg é mais rapidamente incorporado na olivina que o Fe, a variação do Mg# é um bom índice de evolução dos magmas nesta gama de composições. Outros índices de evolução (e.g. o teor em sílica) variam pouco, e não permitem discriminar entre magmas com a mesma origem mas diferente grau de diferenciação de olivina. Da incorporação preferencial de Mg na olivina resulta, assim, uma rápida diminuição do Mg# no líquido, quando este mineral cristaliza e fica isolado do líquido residual.

Para as amostras do A.Or. o Mg# varia de 58.81 a 67.43, valores que traduzem um carácter relativamente próximo dos magmas primitivos, contrastando com os valores correspondentes às amostras do A.Oc., que variam entre 33.17 e 56.13, e indiciam um grau de evolução significativo.

Representando os elementos maiores em percentagem ponderal contra o número de magnésio, aqui usado como índice de evolução (Fig.6.1.4.) mais uma vez se verifica uma separação nítida entre as amostras dos dois grupos. As projecções das composições do A.Oc. estão mais dispersas, destacando-se sempre as amostras mais evoluídas BL13 e BL29 (menor Mg#).

Os “trends” associados às projecções de alguns elementos (e.g. Al e Ca) apresentam correlação negativa com Mg# para valores superiores a 55 – 60 (A.Or.), passando depois a correlacionar-se positivamente para valores inferiores de Mg# (A.Oc.), enquanto o K apresenta comportamento inverso, com decréscimo inicial do teor quando Mg# baixa, para depois aumentar nas amostras do A.Oc. Note-se o comportamento distinto do K e do Na (este mantém-se estável ou aumenta ligeiramente com a diminuição de Mg#), já verificado relativamente à variação destes elementos com o teor em sílica. Saliente-se ainda o comportamento inverso de BL13 (enriquecimento em K e Ti e empobrecimento em Al e Na) face a BL29 (enriquecimento em Al e Na e empobrecimento em K e Ti).

Como adiante demonstraremos nem todas as referidas características são explicáveis por simples processos de cristalização fraccionada.

Interpretação

Os diagramas da Fig.6.1.4. exprimem um comportamento mais homogéneo das amostras do A.Or. que para as do A.Oc. Neste último destaca-se o comportamento anómalo de BL18, BL21 e BL29, já notado relativamente ao enriquecimento relativo

em Na e que deverá, como se verá adiante acerca das razões isotópicas de Sr, resultar de contaminação dos magmas.

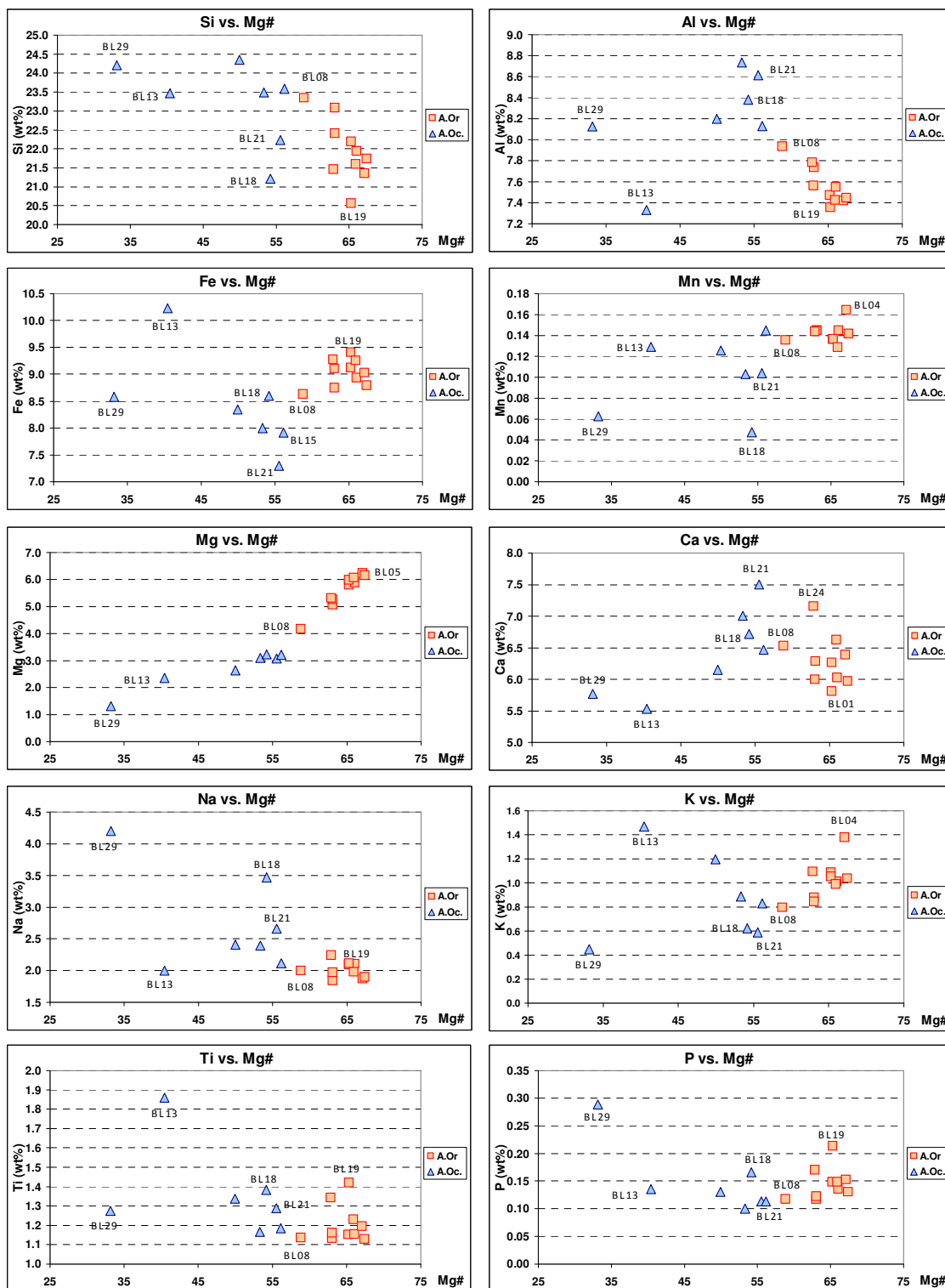


Fig.6.1.4. Projecção do teor em elementos maiores (wt%) vs. Mg#.

O posicionamento, também distinto, das projecções correspondentes a BL13 parece ter origem diferente, já que se opõe ao de BL29. Sendo uma das rochas mais evoluídas

(Mg# baixo), os baixos teores em Al, Ca e Na poderão estar relacionados com fraccionação de plagioclase (antes da clinopiroxena conforme estabelecido pela análise petrográfica das texturas; cf. Cap.4)

Admitindo uma relação genética entre estas rochas, com base na sua proximidade espacial e temporal e ambiente geodinâmico comum, poderá atribuir-se significado aos “trends” definidos pelas projecções dos teores dos elementos maiores versus Mg#, particularmente para as amostras menos alteradas do A.Oc e as do A.Or., tendo sempre em atenção que, mesmo estas, não resultam de magmas primitivos.

Assim, a variação do Si que aumenta com a diminuição do Mg# de próximo de 70 até 55, para depois estabilizar, poderá corresponder a diferenciação inicial de olivina, com consumo de Mg e Fe superior ao de Si, diferença que depois se atenua com o aumento do consumo de Si com o início da diferenciação de plagioclase e de clinopiroxena.

As variações do Al e do Ca também estão de acordo com esta interpretação, com o aumento do teor nestes elementos quando Mg# baixa até cerca de 55, justificado pelo aumento da sua concentração no líquido residual, visto não serem consumidos pela fraccionação de olivina, para baixar depois com o início da fraccionação de plagioclase e clinopiroxena.

Mg, Fe e Mn manifestam decréscimo contínuo compatível com a sua entrada primeiro na olivina e depois na piroxena.

O decréscimo de K quando Mg# desce até cerca de 60 poderá ser explicado pela elevada incompatibilidade deste elemento em conjunto com diferentes taxas de fusão parcial da fonte mantélica, ou pela fraccionação de uma fase contendo K, para depois, quando cessa o consumo, crescer no líquido residual.

Na, Ti e P variam pouco com a diminuição de Mg#, traduzindo talvez um pequeno consumo em fases acessórias (anfíbola, óxidos e apatite), que vai mantendo a sua percentagem aproximadamente constante no líquido residual.

6.1.1. Razões elementares de Pearce

As razões elementares de Pearce consubstanciam um método empírico que permite testar hipóteses de fraccionação mineral a partir de análises de um conjunto de rochas cogenéticas. Para isso usa os declives de “trends” de variação em gráficos que

comparam quocientes, em que o numerador é a percentagem atômica de um elemento ou combinação de elementos representando a estequiometria dos hipotéticos minerais fraccionantes, e o denominador é um elemento que não integra a composição dos minerais fraccionantes (elemento conservado na acepção de Pearce).

A concordância entre o declive do “trend” e o correspondente às composições dos hipotéticos minerais fraccionantes não prova que o processo tenha ocorrido, apenas que isso é possível, mas a não concordância prova a impossibilidade da ocorrência, o que constitui a principal utilidade do método.

Um primeiro teste (Russel e Nicholls, 1988) permite verificar a possibilidade de as rochas em estudo serem ou não cogenéticas. Para um conjunto de rochas cogenéticas e não demasiado evoluídas, as projecções de P/K vs. Ti/K deverão concentrar-se numa pequena área, visto estes elementos serem conservados no líquido magmático nas fases iniciais de cristalização das rochas máficas. As rochas aqui em estudo parecem satisfazer este critério, com excepção das amostras BL18, BL21 e BL29, que já se tinha verificado terem características particulares aquando da análise dos elementos maiores, ou por não serem cogenéticas com as restantes, ou por terem sofrido contaminação (Fig. 6.1.1.1). A figura permite, portanto, afirmar que, de um modo geral, as rochas aflorantes nos dois alinhamentos derivam de magmas que, para os elementos em causa, apresentam características semelhantes. Note-se, no entanto, que com excepção das amostras anómalas, as amostras do A.Or. se caracterizam por valores mais elevados da razão P/K.

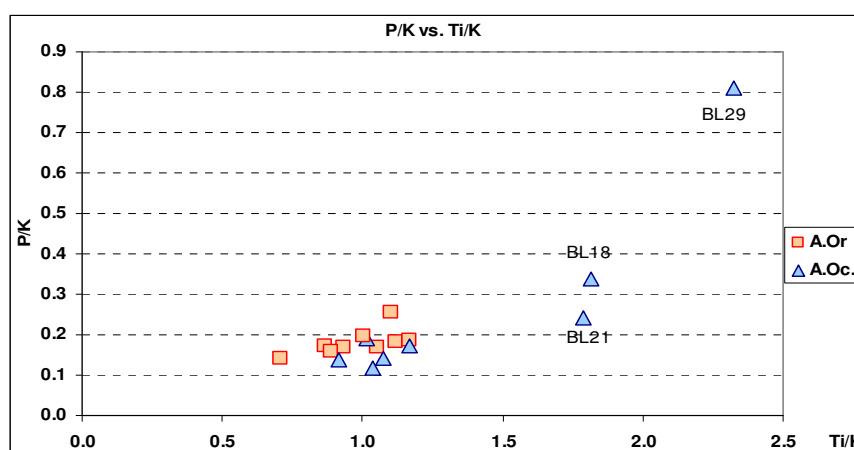


Fig.6.1.1.1. Projecção P/K vs. Ti/K para avaliação da possibilidade de parentesco genético das rochas ígneas da BL.

Russel e Nicholls (1988) sugerem a série de gráficos constante da Tabela 6.1.1.1., em

que um eventual “trend” com declive próximo de 1.0 indica a possibilidade de as composições das rochas representadas estarem relacionadas pela fraccionação da fase ou conjunto de fases em apreciação. Por exemplo, podendo a composição da olivina expressar-se por $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, é fácil concluir que a razão $(\text{Mg+Fe})/\text{Si} = 2$. Nestas circunstâncias a projecção de $0.5(\text{Mg+Fe})/n$ contr Si/n , em que n é um elemento conservado, produzirá um “trend” com declive igual à unidade, se for causado pela fraccionação de olivina.

Fases fraccionantes	Y / n	X / n
Olivina	$0.5(\text{Mg+Fe}) / n$	Si / n
Plagioclase	$(2\text{Na+Al}) / n$	Si / n
Clinopiroxena	$(2\text{Ca+Na-Al}) / n$	Si / n
Olivina + Plagioclase	$(0.5 (\text{Mg+Fe})+2\text{Ca}+3\text{Na}) / n$	Si / n
Plagioclase + Clinopiroxena	$(2\text{Ca}+3\text{Na}) / n$	Si / n
Olivina + Clinopiroxena	$(0.5(\text{Mg+Fe})+1.5\text{Ca}) / n$	Si / n

Tab.6.1.1.1. Diagramas propostos por Russel e Nicholls (1988) para inferir possíveis minerais ou associações minerais fraccionantes numa série de rochas cogenéticas. n representa um elemento conservado durante o processo (não integrado nos minerais fraccionantes) usando-se geralmente K, Ti ou P.

Assim, no primeiro destes gráficos, representando $0.5(\text{Mg+Fe})/\text{K}$ contra Si/K , o “trend” obtido para as projecções de um conjunto de rochas cogenéticas terá declive dependente dos minerais fraccionantes. Caso haja fraccionação de olivina, o declive será muito próximo de 1.0, sendo de 0.5 para ortopiroxena ou clinopiroxena pobre em Ca, 0.25 para augite, 0.0 para plagioclase e ∞ para óxidos. A fig. 6.1.1.2. mostra as projecções das amostras da BL aqui estudadas neste diagrama.

A Tab.6.1.1.2. mostra a intersecção com o eixo das ordenadas, o declive e a correlação para o “trend” da Fig.6.1.1.2. obtido por regressão linear para a totalidade dos pontos correspondentes às amostras estudadas e para vários subgrupos destes pontos. Assim, considera-se a totalidade das amostras (a), a totalidade menos BL18, BL21 e BL29 (b), o A. Or. Total (c) e retirando BL06, BL07 e BL08 que parecem constituir um subgrupo (d), o A. Oc. Total (e) e sem BL18, BL21 e BL29 (f).

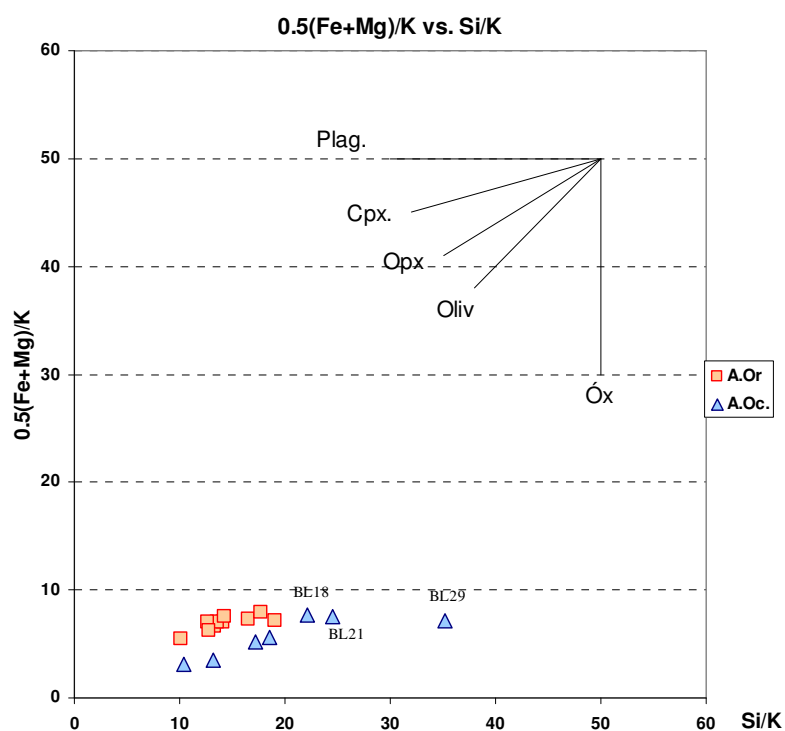


Fig. 6.1.1.2. Projecção das amostras no diagrama de Pearce $0.5(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{K}$ vs. Si/K . Estão também indicadas as direcções associadas à fraccionação de cada mineral.

Da análise da Tab.6.1.1.2. verifica-se que o declive dos “trends” é muito baixo, o que indicia fraccionação principalmente de plagioclase e também de alguma clinopiroxena, esta em quantidade um pouco maior quando se considera a diferenciação dentro dos subgrupos mais homogéneos em cada alinhamento. A correlação também melhora substancialmente quando se consideram subgrupos mais homogéneos.

Agrupamento	Intersecção	Declive	Correlação
(a) Total	0.051	0.040	0.374
(b) Total–(BL18,BL21,BL29)	3.136	0.102	0.419
(c) A.Or.	4.027	0.098	0.774
(d) A.Or.–(BL06,BL07,BL08)	0.850	0.215	0.914
(e) A.Oc.	2.192	0.082	0.782
(f) A.Oc.–(BL18,BL21,BL29)	-0.168	0.145	0.970

Tab.6.1.1.2. Características dos “trends” obtidos na Fig. 6.1.1.2., usando a totalidade dos pontos e diferentes subgrupos.

A indicação fornecida pelo gráfico da Fig. 6.1.1.2. é confirmada pelos “trends” com declive relativamente próximo da unidade na Fig. 6.1.1.3., onde se projecta $(2Ca+3Na)/K$ vs. Si/K , traduzindo fraccionação conjunta de plagioclase e clinopiroxena. O facto de o “trend” correspondente ao A.Oc. apresentar declive ligeiramente superior à unidade poderia indicar precipitação conjunta de óxidos, embora o efeito desapareça quando se excluem BL18, BL21 e BL29.

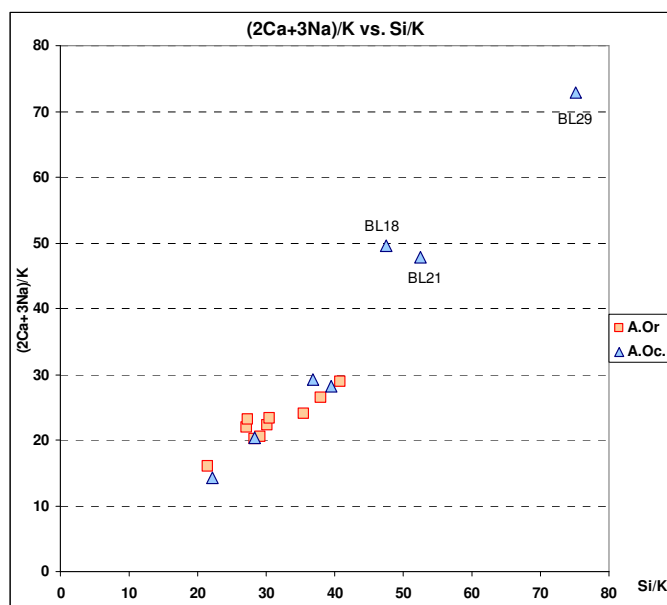


Fig. 6.1.1.3. Projecção das amostras no diagrama de Pearce $(2Ca+3Na)/K$ vs. Si/K

Os “trends” observados em todos os outros gráficos referidos na Tab.6.1.1.1. apresentam declives muito afastados da unidade, o que exclui a fraccionação só de plagioclase, só de clinopiroxena, ou de qualquer combinação incluindo olivina.

Interpretação

A aparente contradição entre estas conclusões e as resultantes da análise dos diagramas de variação dos elementos maiores com o $Mg\#$, particularmente no que respeita à possibilidade de ocorrência de fraccionação de olivina, deve estar relacionada com o facto de as amostras aqui estudadas corresponderem a uma série pouco extensa (teores em sílica entre 45.7 e 52.1 wt%), se de uma série se trata, e que não contém os termos mais primitivos, onde se terá manifestado de forma mais evidente a diferenciação de olivina.

Esta interpretação é reforçada, como se verá adiante, pelos teores relativamente baixos em Ni e Cr que, juntamente com os Mg#, apontam para o carácter não primitivo destas rochas.

A equação de Rayleigh para a cristalização fraccionada é dada por

$$C_L = C_0 F^{(D-1)}$$

em que C_0 e C_L são as concentrações de determinado elemento no líquido inicial e no líquido residual, F a fracção de líquido remanescente, e D o coeficiente de distribuição para esse elemento entre o mineral ou minerais fraccionantes e o líquido.

Admitindo que as amostras menos evoluídas resultaram de um líquido com características primitivas, que evoluiu exclusivamente por fraccionação de olivina, e aplicando a equação anterior à razão Fe^{2+}/Mg pode estimar-se a percentagem do líquido inicial que foi separada como olivina antes da instalação. Para isto considera-se que os líquidos primitivos se caracterizam por $C_0^{\text{Fe/Mg}} = 0.45$ e $D^{\text{Fe/Mg}} = 0.3$ (Roeder e Emslie, 1970). As percentagens de líquido inicial correspondentes a olivina previamente formada obtidas por este processo, para as rochas menos evoluídas ($\text{Mg\#} > 65$), constam da Tab.6.1.1.3.

Localização	Amostra	% fracc. olivina
Assenta/Freiria	BL01	21.3
Pé da Serra	BL03	17.3
S.Martinho da Teira	BL04	11.5
Portela da Teira	BL05	9.6
Calvárias/Vermoil	BL19	21.2
Codiceira	BL23	17.9

Tab.6.1.1.3. Percentagens do líquido primitivo inicial correspondentes a fraccionação de olivina anteriormente à instalação dos magmas, calculadas por aplicação da equação de Rayleigh para a cristalização fraccionada à razão Fe^{2+}/Mg , a partir de valores determinados para líquidos primitivos

6.2. Elementos traço

Os elementos traço são retidos de forma muito selectiva pelos vários minerais presentes como fases residuais durante a fusão parcial que origina um magma e, posteriormente, selectivamente incorporados nos minerais gerados durante a diferenciação deste, nomeadamente por cristalização fraccionada. São, por isso, muito usados na caracterização da geração e evolução magmática.

Vários grupos de elementos traço são particularmente úteis devido ao seu comportamento geoquímico. Assim, alguns metais de transição como Cr, Co e Ni são retidos nas fases sólidas residuais durante a fusão parcial (pelo menos enquanto a percentagem de fusão é baixa), sendo depois prontamente incorporados nas primeiras fases sólidas que se separam do magma aquando da cristalização fraccionada (são compatíveis). Contrariamente, os elementos litófilos de grande raio e baixo potencial iónico (LILE no acrónimo inglês geralmente usado na literatura), como Rb, Cs, Sr ou Ba, ou elementos com potencial iónico muito elevado (HFSE no acrónimo inglês) como Zr, Nb, Ti, Hf e Th manifestam preferência pela fase líquida tanto na fusão parcial como na cristalização fraccionada (são incompatíveis). Neste último grupo são particularmente úteis os lantanídeos (Terras Raras, ou REE no acrónimo inglês), devido à homogeneidade da sua carga iónica e à variação regular e diminuta do raio iónico. Este diminui regularmente do La ao Lu, correspondendo portanto a compatibilidade crescente quando se incrementa a massa atómica em direcção ao Lu.

O grau de compatibilidade de um elemento relativamente a determinada fase mineral é quantificado por um coeficiente de distribuição, definido como o quociente entre a concentração do elemento nessa fase sólida e a concentração no líquido em equilíbrio com o mineral (veja-se, e.g. Rollinson, 1993; Winter, 2001). Assim, por exemplo, o Ni tem coeficientes de distribuição muito elevados para olivina, piroxena, anfíbola e espinela, e muito baixo para a plagioclase, enquanto o Sr tem coeficientes de distribuição moderadamente elevado para a plagioclase e muito baixos para todas as outras fases referidas. Um outro exemplo é o das terras raras pesadas (Dy a Lu) que manifestam compatibilidade com a granada (e em bastante menor grau com a anfíbola) muito maior que com as outras fases e são, portanto, usadas para inferir da presença, ou não, de granada na fonte mantélica donde provém o magma. De notar, porém, que os

coeficientes de distribuição são muito variáveis com a composição do líquido magmático, temperatura, pressão e fugacidade de oxigênio, pelo que devem ser usados com precaução e as conclusões que fornecem ser consideradas como indicativas.

A abundância dos elementos traço no Universo é muito desigual, situação que se estende à Terra e aos vários grandes reservatórios em que podemos dividi-la. Portanto é por vezes necessário recorrer a normalizações que eliminem essa heterogeneidade primordial, de modo a poderem fazer-se comparações entre os comportamentos dos vários elementos. Os padrões de normalização mais utilizados são, conforme o contexto, as composições médias dos condritos tipo CI (considerados como reflectindo a composição primordial do Sistema Solar), dos basaltos das cristas médias oceânicas (N-MORB no acrónimo inglês, que retratam a composição do manto superficial sub-oceânico), e do manto primitivo (PM no acrónimo inglês, calculada como a resultante da composição primordial após segregação do núcleo). Após normalização com um destes padrões podem construir-se perfis multi-elementos que permitem fazer inferências acerca da origem e evolução dos magmas.

A Tab.6.2.1. mostra a variabilidade composicional das amostras estudadas para alguns dos elementos correspondentes aos vários tipos de comportamento geoquímico anteriormente referidos. Para comparação apresentam-se também valores médios da composição dos padrões e de grandes reservatórios terrestres. As composições apresentadas para condritos CI e para o manto primordial (PM) são de Palme e O'Neil (2003). As restantes composições médias foram retiradas de Rollinson (1993) e são de Saunders e Tarney (1984), Sun (1980) e Bevins *et al.*, (1984) para MORB-N, Sun (1980) para OIB, Taylor e McLennan (1981) para a crosta superior e de Weaver e Tarney (1984) para a crosta inferior.

Da análise da Tab.6.2.1. verifica-se que, para os elementos incompatíveis, a variabilidade é geralmente maior no A.Oc. que no A.Or., e que os valores mais elevados estão muitas vezes associados às amostras BL18, BL21 e BL29. Os valores médios para os elementos incompatíveis são, em ambos os alinhamentos, sempre muito superiores aos valores correspondentes para condritos, manto primitivo e basaltos das cristas médias oceânicas, ao contrário do que acontece para os elementos compatíveis. Em contrapartida, os teores em elementos incompatíveis das amostras da BL são

relativamente próximos das médias crostais e geralmente inferiores aos dos basaltos intraplaca das ilhas oceânicas.

A Fig.6.2.1. mostra, para as amostras em estudo, quatro tipos de comportamento dos elementos traço quando representados versus Mg#. As amostras do A.Or. e A.Oc. aparecem claramente separadas pelas suas gamas distintas de Mg#. Para as amostras mais primitivas do A.Or. os teores nos elementos traço variam em função do seu grau de compatibilidade (que condiciona a sua retenção no sólido residual) e da taxa de fusão parcial que determinou a extracção do magma (e, eventualmente, de pequenas flutuações locais na composição da fonte). O Co, com coeficiente de distribuição elevado para a olivina e, em menor grau, para a clinopiroxena, é rapidamente integrado nas fases sólidas com o início da diferenciação e o seu teor diminui rapidamente na fase líquida residual e, portanto, nas rochas mais diferenciadas. O Y, muito incompatível, está tanto mais concentrado no líquido inicial quanto menor a taxa de fusão parcial e o seu teor vai progressivamente aumentando ao longo da série, quando a sucessiva remoção de outros elementos faz aumentar a sua concentração no líquido residual.

	Alinham. Oriental			Alinham. Ocidental			CI	PM	MORB	OIB	Crust Sup.	Crust Inf.
	Max.	Mín	Méd.	Max.	Mín.	Méd						
Cr	410	230	327	310	20	130	2646	2520	290			
Co	54	34	47.3	31	22	27	506	102				
Ni	214	77	172.1	100	2	32.7	10770	1860	138			
Rb	48	24	31.3	60	10	31.7	2.32	0.61	1	22	110	11
Sr	638	296	414.3	527	300	373.1	7.26	20.3	136	800	350	569
Ba	472	215	284.5	366	148	233.4	0.002	6.75	12	380	700	757
Zr	196	94	145.1	293	100	154.9	3.86	10.8	88	120	240	202
Nb	31.5	15.7	21.7	40.6	12	20.2	0.5	0.6	2.5	53	25	5
Ti	14200	11300	12100	18600	11700	13600	500	1300	8400	20000	3597	2998
Th	4.1	2.6	3.2	6.26	2.22	3.57	0.03	0.08	0.2	3.4	10.5	0.42
La	28	16.7	21.9	29.2	14.3	21.9	0.25	0.69	3	35	30	22
Sm	6	4.4	5.2	8.95	4.08	5.72	0.15	0.43	3.3	13	4.5	3.3
Yb	2.1	1.7	1.9	3.53	1.65	2.21	0.17	0.46	3.5		2.2	1.2

Tab.6.2.1. Variabilidade do teor (ppm) de alguns elementos traço nas rochas estudadas da BL. A origem dos valores médios para vários reservatórios uniformes terrestres, dados para comparação, está indicada no texto.

Outros elementos apresentam comportamentos menos extremos. O Sc, moderadamente incompatível para a olivina e plagioclase, e também moderadamente, compatível para a clinopiroxena e anfíbola, mantém um teor relativamente constante com a diminuição do Mg#. De entre as principais fases sólidas que se começam a diferenciar dos líquidos de composição basáltica, o Sr só é moderadamente compatível com a plagioclase, sendo bastante incompatível com todas as outras. É também um elemento relativamente móvel pelo que a sua concentração na fase líquida, inicialmente condicionada pela taxa de fusão parcial e pelos posteriores processos de cristalização fraccionada, é frequentemente alterada pela sua fácil mobilização por fases, resultando um padrão mais irregular.

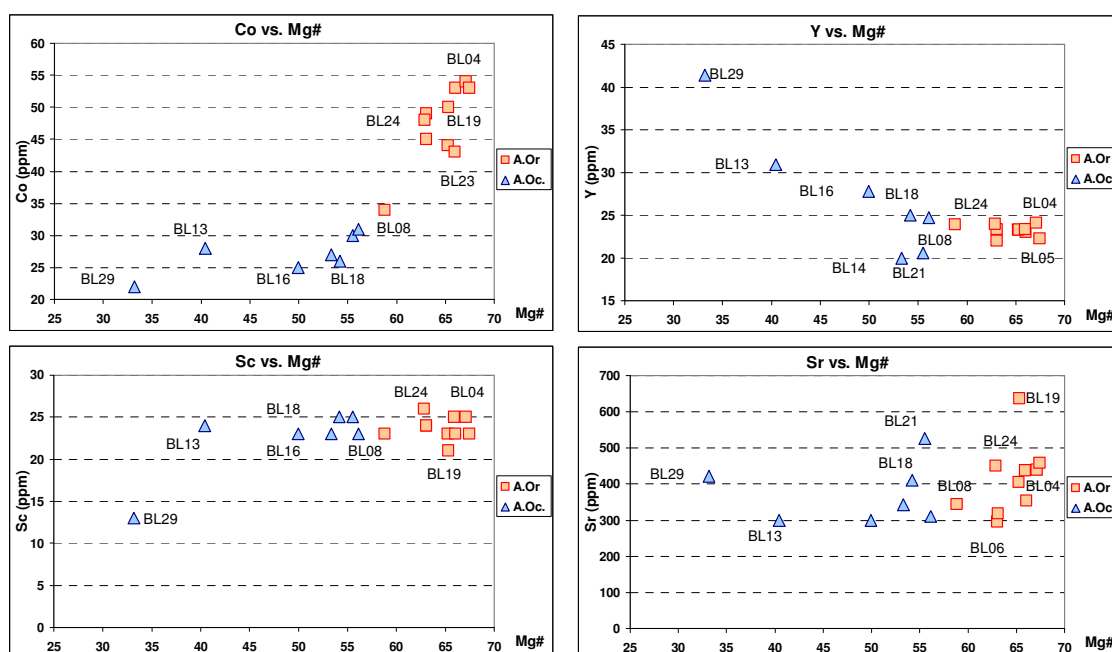


Fig.6.2.1. Diferentes tipos de comportamento dos elementos traço vs. Mg#

As concentrações dos elementos traço nos líquidos magmáticos são tão baixas que o seu comportamento é regulado pela lei de Henry, isto é, a sua actividade varia proporcionalmente à sua concentração no sistema (veja-se Winter,2001). Isto significa que a concentração de um elemento em cada fase varia na mesma proporção que a concentração no sistema total. Nestas condições as razões entre teores de elementos traço são por vezes mais sensíveis na caracterização dos magmas que os valores absolutos desses teores, por eliminarem as flutuações devidas a diferentes taxas de fusão parcial e diferentes graus de evolução.

As concentrações de um elemento na fase sólida inicial e no líquido resultante da fusão parcial, representadas respectivamente por C_0 e C_L , sendo D o coeficiente de distribuição global do elemento entre sólido (minerais constituintes da fase sólida) e líquido, e F a taxa de fusão parcial, relacionam-se pela equação

$$C_L = \frac{C_0}{D + F(1 - D)}$$

Então, a razão das concentrações de dois elementos incompatíveis (1 e 2) nas fases sólida e líquida, é dada por

$$\frac{C_{L1}}{C_{L2}} = \frac{\frac{C_{01}}{D_1 + F(1 - D_1)}}{\frac{C_{02}}{D_2 + F(1 - D_2)}}$$

Tratando-se de dois elementos incompatíveis $D_1 \cong D_2 \ll 1$ e a expressão anterior reduz-se a

$$\frac{C_{L1}}{C_{L2}} = \frac{C_{01}}{C_{02}}$$

Este resultado significa que a razão entre as concentrações de dois elementos incompatíveis no líquido resultante de fusão parcial do manto é a mesma que no manto antes da fusão.

Do mesmo modo, num processo de cristalização fraccionada em que os minerais formados se mantêm em contacto com o líquido residual, as concentrações de um elemento no líquido primário, C_{LP} , e no líquido residual, C_{LR} , quando a fracção de líquido remanescente é F e sendo D o coeficiente de distribuição global do elemento entre os minerais fraccionados e o líquido residual, relacionam-se pela equação

$$C_{LR} = \frac{C_{LP}}{D + F(1 - D)}$$

Então, para dois elementos 1 e 2, tem-se

$$\frac{C_{LR1}}{C_{LR2}} = \frac{\frac{C_{LP1}}{D_1 + F(1 - D_1)}}{\frac{C_{LP2}}{D_2 + F(1 - D_2)}}$$

Sendo dois elementos incompatíveis, $D_1 \cong D_2 \ll 1$ e a expressão anterior reduz-se a

$$\frac{C_{LR1}}{C_{LR2}} \cong \frac{C_{LP1}}{C_{LP2}}$$

Esta igualdade mostra que, durante a cristalização fraccionada, pelo menos nas fases iniciais enquanto F é grande, a razão entre as concentrações de dois elementos incompatíveis no líquido residual é a mesma que no líquido inicial.

Se, pelo contrário, se assumir que os minerais formados no decurso da cristalização fraccionada são “imediatamente” removidos por qualquer processo físico, deixando de equilibrar com o líquido, a variação da concentração de um elemento traço no líquido residual é descrita pela equação de Rayleigh

$$C_{LR} = C_{LP} F^{(D-1)}$$

Neste caso, a razão entre as concentrações de dois elementos traço no líquido residual é dada por

$$\frac{C_{LR1}}{C_{LR2}} = \frac{C_{LP1} F^{(D_1-1)}}{C_{LP2} F^{(D_2-1)}}$$

Tratando-se de dois elementos incompatíveis, pode assumir-se que $D_1 \ll 1$ e $D_2 \ll 1$ e, pelo menos enquanto F for grande (fases iniciais de cristalização) $F^{(D_1-1)} \cong F^{(D_2-1)} \cong 1/F$, pelo que temos, também neste caso,

$$\frac{C_{LR1}}{C_{LR2}} \cong \frac{C_{LP1}}{C_{LP2}}$$

		Zr/Nb	La/Nb	Ba/Nb	Ba/Th	Rb/Nb	K/Nb*10	Th/Nb	Th/La	Ba/La
Bacia	Mín	4.59	0.72	9.01	58.19	0.25	11.08	0.11	0.12	7.99
Lusit.	Max	8.74	1.41	17.29	115.97	3.19	78.19	0.23	0.22	17.53
PM	Méd	14.8	0.94	9	77	0.91	32.3	0.117	0.125	9.6
N-	Mín	30	1.07	1.7	60	0.36	21	0.025	0.067	4
MORB	Max	30	1.07	8	60	0.36	35	0.071	10.67	4
HIMU	Mín	3.2	0.66	4.9	49	0.35	7.7	0.078	0.107	6.8
OIB	Max	5	0.77	6.9	77	0.38	17.9	0.101	0.133	8.7
EM I	Mín	4.2	0.86	11.4	103	0.88	21.3	0.105	0.107	13.2
OIB	Max	11.5	1.19	17.8	154	1.17	43.2	0.122	0.0128	16.9
EM II	Mín	4.5	0.89	7.3	67	0.59	24.8	0.111	0.122	8.3
OIB	Max	7.3	1.09	13.3	84	0.85	37.8	0.157	0.163	11.3
Cr.Cont	Méd	13.2	2.2	54	124	4.7	134.1	0.44	0.204	25

Tab.6.2.2. Valores de algumas razões entre elementos incompatíveis para as amostras da BL. São dados para comparação os valores correspondentes a vários reservatórios (as fontes destes dados estão indicadas no texto).

A Tab.6.2.2. permite comparar a variabilidade de algumas razões entre elementos traço incompatíveis para as amostras estudadas com os valores dessas mesmas razões para vários reservatórios terrestres (valores compilados por Saunders *et al.*, 1988 e Weaver, 1991, retirados de Rollinson, 1993). Da observação da Tab.6.2.2. verifica-se que, principalmente os valores máximos das razões elementares para as rochas estudadas da BL se situam geralmente entre os valores máximos dos vários reservatórios mantélicos enriquecidos e os valores crostais.

Se as razões entre elementos traço incompatíveis forem aproximadamente constantes para todas as amostras de uma série, será razoável pensar numa origem comum e numa sequência evolutiva dominada pela cristalização fraccionada, sem contaminação crostral apreciável. A Fig.6.2.2. mostra duas de tais razões.

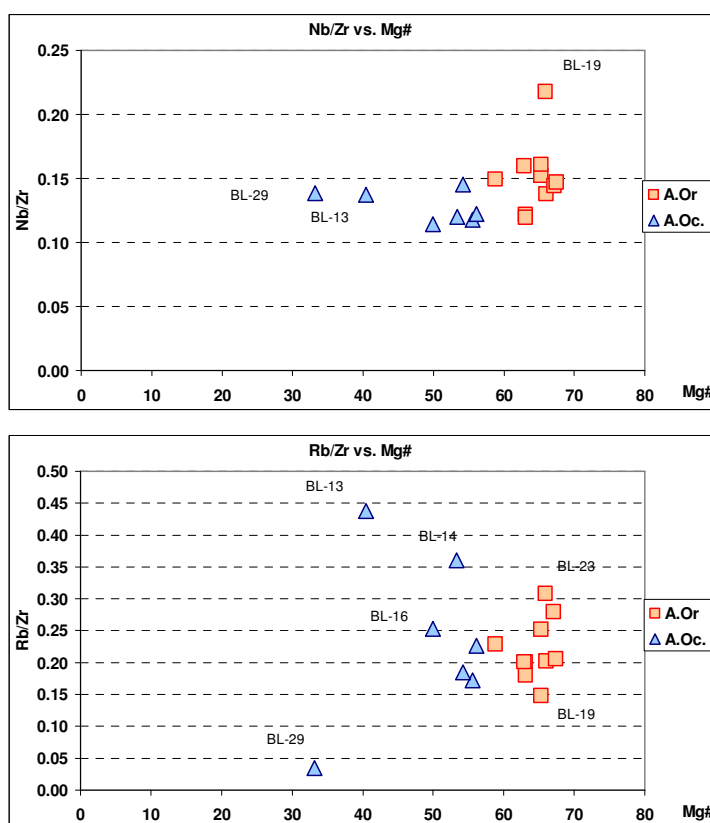


Fig.6.2.2.As razões entre elementos incompatíveis vs. um índice de evolução. Razões constantes ao longo da evolução sugerem ausência de contaminação.

As razões Nb/Zr parecem razoavelmente uniformes, excluindo a amostra BL19 (Fig.6.2.2.). Contudo, dispersão que se observa no gráfico que representa a razão Rb/Zr parece contradizer a possibilidade de as amostras estudadas poderem representar rochas cogenéticas (hipótese que não era claramente desmentida pelos dados de elementos

maiores, nem o é pela razão Nb/Zr), a menos que essa dispersão seja devida a diferentes graus de assimilação crosta ou metassomatismo. Note-se o diferente comportamento entre as duas razões apresentadas na Fig.6.2.2, com as razões Nb/Zr razoavelmente independentes do grau de evolução, e com BL19 claramente destacada das restantes, e as razões Rb/Zr muito mais dispersas, possivelmente devido à elevada mobilidade do Rb. Neste último gráfico nota-se, também, um aumento da razão Rb/Zr com o grau de evolução, sugerindo que $D_{Rb} < D_{Zr}$ ao longo do processo de cristalização fraccionada.

A comparação do comportamento de elementos traço compatíveis e incompatíveis, por exemplo Ni e Zr (Fig.6.2.3.), permite uma melhor compreensão dos processos que controlam a variabilidade composicional das rochas estudadas. Os dois conjuntos de amostras a que temos vindo a fazer referência apresentam comportamentos distintos. Assim, enquanto as amostras do A.Or. se dispõem aproximadamente na horizontal, implicando uma muito maior variabilidade do elemento incompatível (Zr) que do compatível (Ni), o inverso se passa com as amostras do A.Oc.

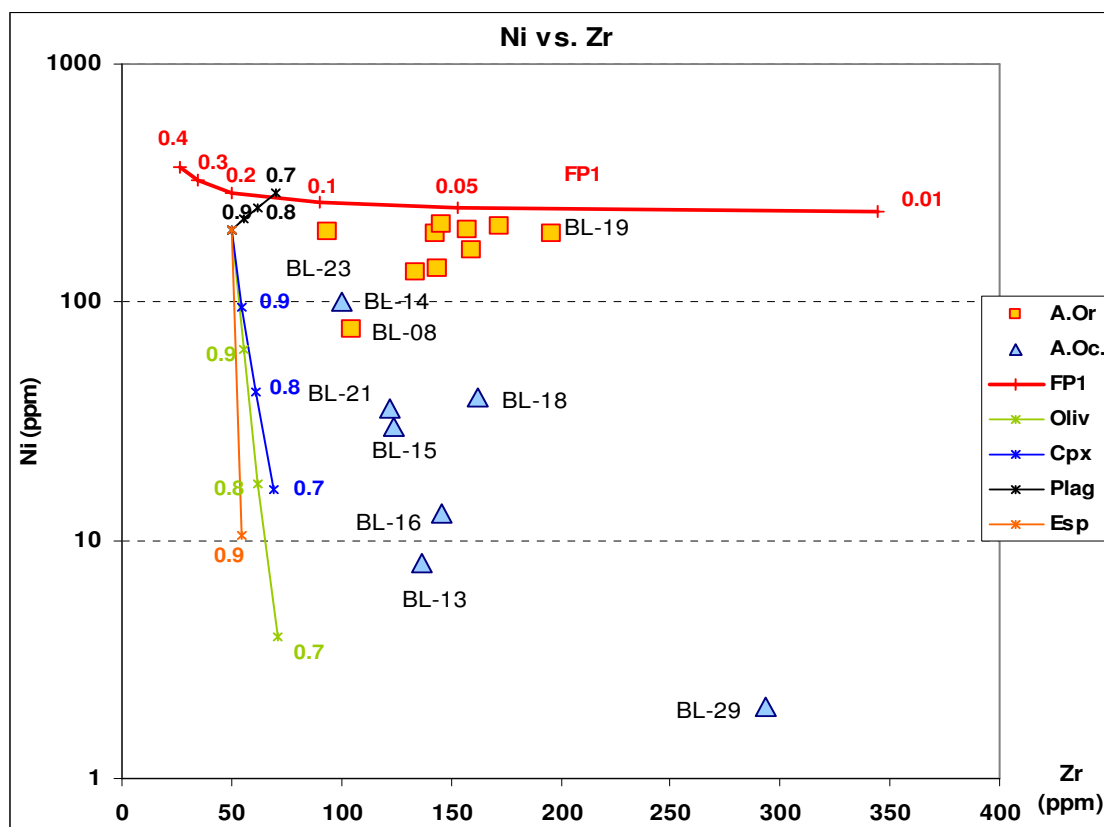


Fig.6.2.3. Comportamento de elementos traço compatíveis e incompatíveis, como índices de evolução e de taxa de fusão parcial. Os pressupostos e critérios de cálculo para as simulações representadas na figura estão descritas no texto.

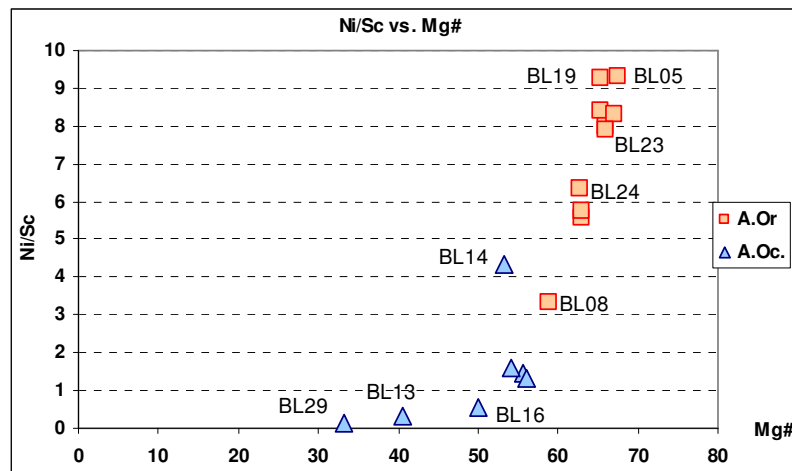


Fig.6.2.4. Variação da razão entre elementos compatíveis com o grau de evolução.

A Fig.6.2.4. representa a variação da razão Ni/Sc com o grau de evolução dos magmas que originaram estas rochas, usando Mg# como índice de evolução. Verifica-se que esta razão decai muito rapidamente com Mg#.

Interpretação

A Fig.6.2.3. mostra o resultado de modelações realizadas para facilitar a interpretação das variações dos teores em elementos traço compatíveis e incompatíveis. Assim, considerando uma mineralogia residual do manto, após extracção dos magmas de que resultaram estas rochas, do tipo 55% Ol+ 25% Opx+ 15% Cpx+ 5% Gr, teores iniciais em Ni e Zr respectivamente de 1860 e 10.81 ppm (valores de Palme e O'Neil, 2003, para o manto primitivo), os coeficientes de distribuição mineral/líquido compilados por Rollinson (1993) para líquidos de composição basáltica, e várias taxas de fusão parcial do manto, obteve-se a curva F. Esta curva representa de forma aproximada a variação composicional espectável da ocorrência de múltiplos e variados episódios de fusão parcial. No cálculo utilizou-se a equação para "batch melting" $C_L = C_0 / (D + F(1-D))$ em que C_L e C_0 são respectivamente as concentrações do elemento considerado na fase líquida e no sólido inicial, D o coeficiente de distribuição global do elemento considerado e F a taxa de fusão parcial.

Esta simulação sugere fortemente que parte da variabilidade das rochas mais primitivas do A.Or. terá resultado de magmas extraídos em diversos episódios, com diferentes taxas de fusão parcial do manto, mínima para BL19 e máxima para BL23.

Por outro lado, para testar a hipótese de as rochas mais pobres em Ni resultarem dos mesmos magmas que as mais ricas, sujeitos a processos mais prolongados de cristalização fraccionada calcularam-se, usando os coeficientes de distribuição de Rollinson (1993) e uma composição inicial de 250 ppm de Ni e 50 ppm de Zr, os vectores correspondentes aos efeitos da remoção por cristalização fraccionada de várias quantidades de olivina, clinopiroxena, plagioclase e espinela. Esta simulação, em que se utilizou a equação $C_{LR} = C_{LP} F^{(D-1)}$ para cristalização fraccionada, em que C_{LR} e C_{LP} são as concentrações do elemento traço no líquido residual e no líquido primário, F a fracção de líquido remanescente e D o coeficiente de distribuição, mostra que a remoção, particularmente de olivina e/ou clinopiroxena, poderiam explicar os “trends” de variação das composições das amostras correspondentes a rochas mais evoluídas a partir de outras mais próximas dos termos primitivos. Demonstra também que a eventual precipitação conjunta de alguma plagioclase não perturbaria substancialmente o resultado final.

Note-se que, de acordo com esta simulação, a variação do teor em Zr das amostras menos diferenciadas (de BL23 a BL19) poderia resultar de precipitação maciça de plagioclase acompanhada de pequena quantidade de um dos outros minerais, alternativamente à explicação desta variação por diferentes taxas de fusão parcial da fonte mantélica. Tal hipótese, contudo, não tem fundamento visto a remoção de plagioclase ser acompanhada de diminuição do teor em Sr no líquido residual e BL19 ser precisamente a amostra mais rica em Sr, o que é explicável por este elemento ser incompatível durante os processos de fusão e, como tal, se concentrar preferencialmente nos fundidos gerados por taxas mais baixas de fusão parcial.

O coeficiente de distribuição do Ni é bastante maior para a olivina que para a piroxena, enquanto o inverso se verifica para o Sc. A rápida queda da razão Ni/Sc com a diminuição de Mg# (Fig.6.2.4.) mostra que o Ni é consumido muito mais rapidamente que o Sc, demonstrando que a fraccionação de olivina é o principal factor que controla a evolução da série durante os estádios iniciais da fraccionação.

Estes resultados são compatíveis com a análise petrográfica. Mesmo as rochas menos evoluídas não podem ser consideradas primitivas, tendo portanto os magmas originais sofrido alguma fraccionação de olivina antes da instalação. Os magmas residuais que formaram as rochas do A.Or. eram ainda suficientemente ricos para produzirem a olivina que nelas se observa, a par de plagioclase e clinopiroxena. Os magmas que terão

permanecido mais tempo em câmaras magmáticas e sofrido cristalização fraccionada mais prolongada antes de se instalarem no A.Oc., estariam já demasiado empobrecidos ou teriam composição demasiado afastada do equilíbrio com a olivina para permitir a respectiva formação, observando-se neles apenas, como minerais primários principais, plagioclase e clinopiroxena.

A análise de elementos maiores, em particular com as razões elementares de Pearce, aparentemente já só detecta esta fase mais tardia na evolução da série. Isto ilustra a maior sensibilidade dos elementos traço à evolução dos processos geológicos. A utilização de razão Ni/Sc para discriminar entre a fraccionação de olivina e clinopiroxena também ilustra a utilidade das razões entre elementos traço na identificação de efeitos que não são imediatamente aparentes na análise das composições por si só.

6.2.1. Terras Raras

Como já foi referido as terras raras (TR) constituem um grupo de elementos traço muito importante em geoquímica porque o seu comportamento geralmente incompatível só varia ligeira e regularmente ao longo da série, com a diminuição do raio iónico do La até ao Lu. Têm carga iónica elevada (+3), igual para todos, excepto o Eu, 2^+ em ambientes reduzidos, caso em que pode substituir o Ca, e o Ce, 4^+ em ambiente oxidado, que pode substituir o Ti)

Uma forma clássica de tirar partido deste comportamento das TR é através de perfis em que o teor de cada elemento, após normalização por um padrão que elimine a assimetria nas abundâncias primordiais (geralmente a composição média dos condritos tipo CI) é representado contra o número atómico, mostrando o relativo enriquecimento ou empobrecimento em cada elemento.

As razões entre os teores normalizados (condritos CI) de terras raras leves, pesadas e total representadas por $(La/Sm)_n$ de 2.02 a 3.03, $(Gd/Yb)_n$ de 2.09 a 2.60 e $(La/Yb)_n$ de 5.57 a 11.22 revelam uma progressiva diminuição do enriquecimento com o aumento do número atómico (com a diminuição do raio iónico), mas sempre com teores bastante superiores aos condriticos.

A Fig.6.2.1.1. mostra os perfis de TR das amostras estudadas, normalizadas relativamente à composição média dos condritos tipo CI (valores de Palme e O'Neil,

2003). Desta figura ressalta a relativa regularidade dos perfis, revelando muito maior enriquecimento para as TR leves que para as pesadas relativamente ao padrão condritico. Esta regularidade só é, para algumas amostras, um pouco perturbada no domínio das TR médias. O maior enriquecimento em TR relativamente ao padrão atinge um factor de 120 para o La, diminuindo até um factor de 9 para o Lu. Estes factores de enriquecimento, contudo, reduzem-se respectivamente para 40 e 3 quando o padrão de comparação é a composição média atribuída ao manto primitivo. Como características quase gerais notam-se ligeiras anomalias positivas para o Gd e negativas para o Ho, que não serão possivelmente de valorizar.

Das amostras do A.Or. destaca-se BL19, a mais primitiva e que já se notou constituir um caso particular dentro do grupo, que apresenta o maior enriquecimento em TR leves e o menor em TR pesadas, correspondendo portanto a um perfil mais inclinado, representado por $(La/Yb)_n = 11.22$. Este resultado é compatível com uma menor taxa de fusão parcial aquando da extracção do magma, conforme já tinha sido deduzido da modelação representada na Fig.6.2.3. Todas as outras amostras deste alinhamento apresentam comportamento bastante homogéneo, embora com inclinações diferentes (que poderão indiciar diferentes taxas de fusão parcial na geração dos magmas), traduzidas por razões $(La/Yb)_n$ de 8.50 e 8.26 para BL01 e BL23, e de 6.97 a 5.92 para BL06, BL07 e BL08. As restantes amostras deste grupo apresentam valores entre 7.63 e 7.21 para esta razão. Algumas (principalmente BL06) apresentam ligeiras anomalias positivas em Eu.

As amostras do A.Oc. têm comportamento um pouco menos regular que as do A.Or., destacando-se claramente BL29, a mais evoluída, que apresenta maiores enriquecimentos relativamente ao padrão que todas as restantes. As restantes amostras deste grupo apresentam ligeiríssimas anomalias positivas ou negativas num ou noutro elemento, que não serão de valorizar, salientando-se apenas uma anomalia positiva de maior amplitude para o Eu nas amostras BL14 e BL21. A razão elementar Eu/Sm para os condritos CI é 0.38. Nas amostras estudadas, normalizadas relativamente ao condrito, esta razão varia entre 0.84 e 0.90, excepto nos casos das amostras BL14 e BL21 que apresentam anomalia positiva de Eu bem visível, $(Eu/Sm)_N = 1.0$ (e também BL06 em que a razão é ligeiramente mais baixa). Quanto às inclinações dos perfis, quantificadas pelas respectivas razões $(La/Yb)_n$ são de 9.72 e 7.00 para BL18 e BL16, sendo de 6.65 a 5.57 para as restantes.

Os comportamentos referidos para o padrão condrito também se mantêm

qualitativamente quando o padrão é a composição média assumida para o manto primitivo.

Na Fig.6.2.1.2. representa-se a razão Tb/Yb versus La/Yb para as amostras mais primitivas (Ni>190 ppm). A modelação subjacente representa outra abordagem em que se tira partido das diferenças entre os coeficientes de distribuição das TR para a clinopiroxena e a granada, para obter uma aproximação da composição mineralógica da região mantélica de proveniência dos magmas e da importância das taxas de fusão parcial envolvidas na sua extracção. Partindo da composição do manto primitivo de Palme e O'Neil (2003) obtêm-se as razões iniciais La/Yb=1.485 e Tb/Yb=0.227 (círculo laranja na figura). Consideram-se composições residuais do manto fixas para olivina e ortopiroxena (respectivamente 55 e 25%) e variáveis de 0 a 6% em granada, completada com clinopiroxena (variando respectivamente de 20 a 14%).

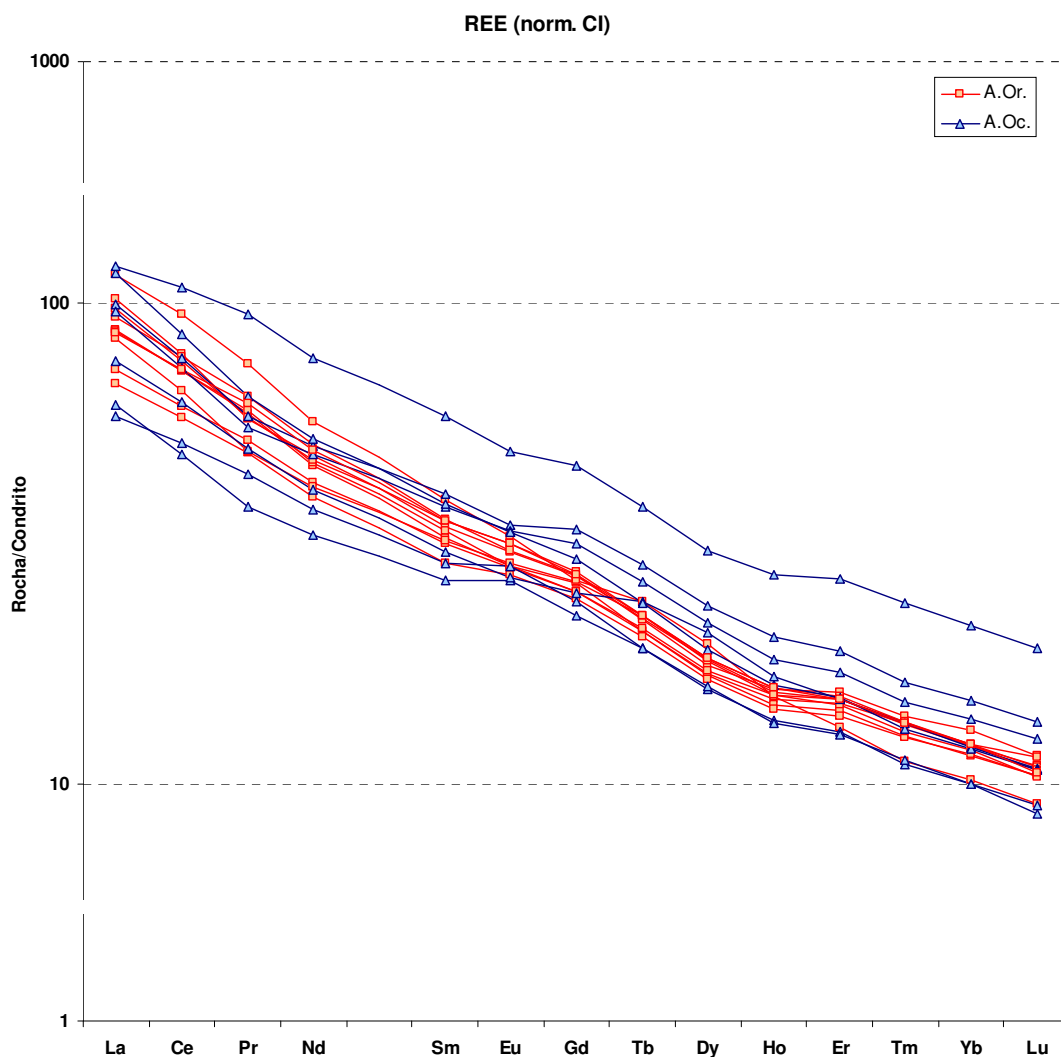


Fig.6.2.1.1. Perfis de TR das amostras estudadas normalizadas com o padrão condrito tipo CI (valores de Palme e O'Neil, 2003).

Os coeficientes de distribuição globais do La, Tb e Yb para estas composições mantélicas foram calculados a partir dos valores tabelados por Shaw (2006) para cada mineral e as razões elementares para o líquido resultante gerado por taxas de fusão parcial de 2 a 10% foram calculadas com a equação $C_L = C_0 / (D + F(1-D))$ para “batch melting”, em que C_L e C_0 são respectivamente as concentrações do elemento considerado na fase líquida e no sólido inicial, D o coeficiente de distribuição global do elemento considerado e F a taxa de fusão parcial.

As localizações das projecções das razões elementares sobre a grelha construída nas condições anteriormente descritas sugere que estas rochas tenham resultado de múltiplos episódios de fusão caracterizados por taxas de fusão e mineralogia residual variável. Destaca-se BL19 com uma percentagem um pouco maior de granada na origem, indicando possivelmente uma profundidade de extracção um pouco maior.

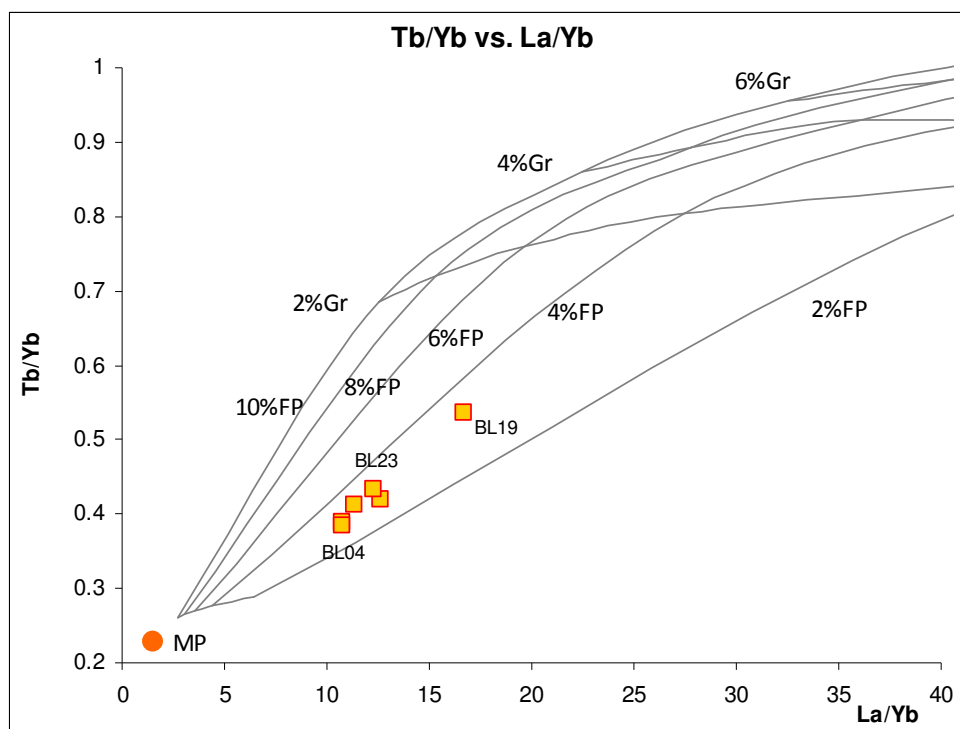


Fig.6.2.1.2. Diagrama Tb/Yb vs. La/Yb para as amostras mais primitivas (Ni>190 ppm), sobre grelha calculada para várias composições residuais do manto e várias taxas de fusão parcial.

A gama de taxas de fusão parcial envolvidas obtidas com este modelo está de acordo com a obtida com o modelo subjacente à Fig.6.2.3.. Naturalmente estas conclusões devem ser consideradas como indicativas, dado o grau de incerteza sempre associado à variabilidade dos coeficientes de distribuição, ao carácter não primitivo dos magmas, e também porque a composição mantélica não deverá coincidir com a do MP que se

utilizou na modelação (embora talvez não se afaste muito; cf. Fig.6.3.4.).

Outra forma de utilizar as TR para abordar a variabilidade da taxa de fusão parcial na fonte e identificar “trends” de evolução magmática por cristalização fraccionada é através da variação de razão entre uma TR leve e uma pesada, por exemplo La/Yb versus La (Fig.6.2.1.3.). As linhas laranja representam o líquido resultante da fusão parcial até 20% de manto com mineralogia residual 55% Ol + 25% Opx e 0 a 2% Gr, completada respectivamente por 20 a 18% Cpx, partindo dos teores em La e Yb para manto primitivo de Palme e O’Neil (2003) e utilizando os valores tabelados por Shaw (2006) para os coeficientes de distribuição. A linha verde representa o “trend” composicional correspondente a cristalização fraccionada (equação de Rayleigh) até 40% de olivina, partindo de teores iniciais de 15 ppm La e 4 ppm Yb (os “trends” correspondentes à fraccionação de clinopiroxena, espinel, anfíbola ou plagioclase não se distinguem do da olivina).

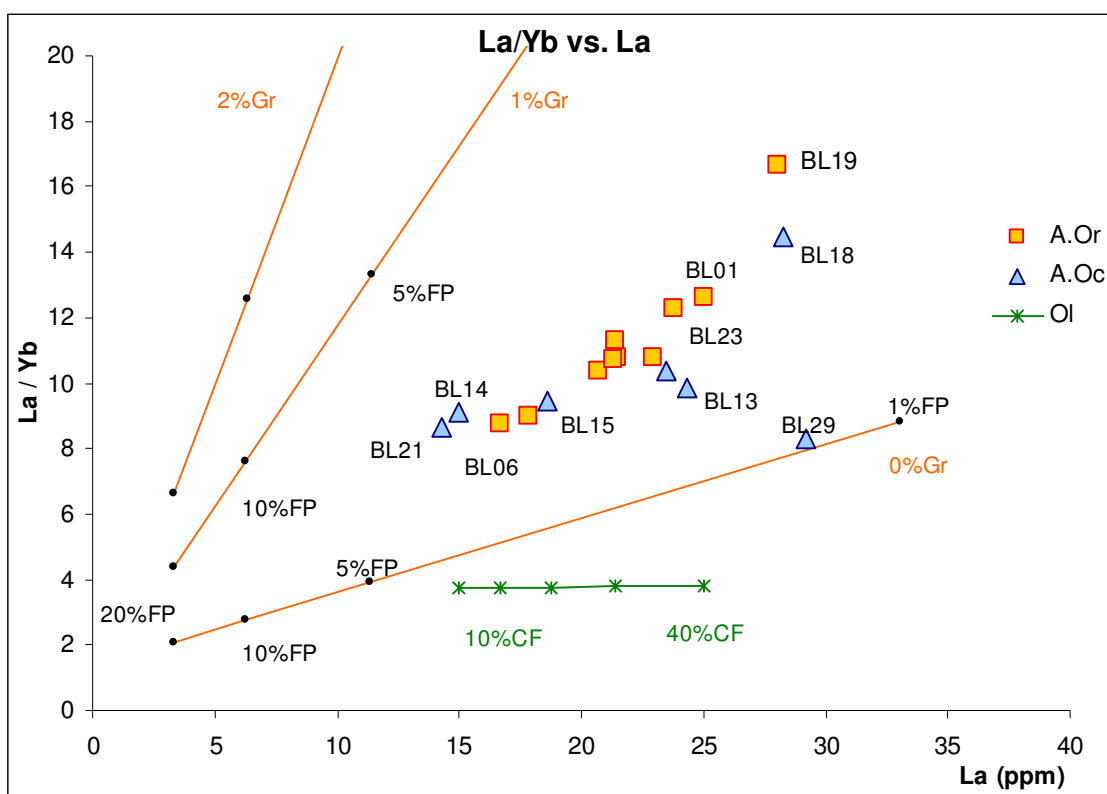


Fig.6.2.1.3. Diagrama La/YB vs. La referenciado a várias taxas de fusão parcial (pontos negros) de várias composições mineralógicas residuais (linhas laranja). Está também indicado o “trend” correspondente a cristalização fraccionada de diversas percentagens de olivina (verde). Os pressupostos e valores usados na modulação estão indicados no texto.

A comparação do “trend” definido pelas amostras estudadas com estes modelos sugere

mais uma vez múltiplos episódios de fusão parcial com taxas variáveis, uma composição mineralógica residual da fonte podendo conter uma fracção muito pequena de granada, e a possibilidade de algumas rochas, principalmente do A.Oc. resultarem de evolução magmática por cristalização fraccionada.

6.2.2. Perfis multi-elementos incompatíveis

A comparação de perfis multi-elementos incompatíveis de várias rochas constitui uma extensão da aplicação dos perfis de terras raras na tentativa de identificação de características comuns entre rochas não relacionáveis por critérios de campo. Perfis semelhantes (com picos e depressões para os mesmos elementos) entre rochas de uma mesma província petrogenética sugerem uma origem comum e/ou processos evolutivos ou contaminantes comuns. Nesta perspectiva a contaminação crosta de rochas ígneas pode fazer variar fortemente os teores em Rb ou Ba (muito móveis em ambiente aquoso e relativamente abundantes na crosta), assim como os teores em certos elementos podem ser fortemente influenciados pela fraccionação de minerais específicos (e.g. P pela apatite, Zr pelo zircão, Ti, Nb ou Ta pela esfena, ilmenite ou rútilo). Também se podem extrair indicações acerca da profundidade de proveniência dos magmas através da forte afinidade de alguns elementos por minerais residuais estáveis para determinadas gamas de pressão (e.g. depleção em TR pesadas sugere presença de granada na fonte mantélica, portanto profundidades superiores a 70 Km; uma anomalia negativa em Eu indica presença de plagioclase e profundidades da ordem de 40 Km).

Os elementos traço incompatíveis escolhidos para construção dos perfis multi-elementos, e a respectiva ordenação, variavam inicialmente de autor para autor. Geralmente utiliza-se um conjunto de elementos presentes num magma resultante de fusão parcial do manto, contendo LILE e HFSE, geralmente ordenados da direita para a esquerda por grau de incompatibilidade crescente. Os elementos mais incompatíveis devem ser mais enriquecidos na fase líquida resultante de uma pequena percentagem de fusão parcial, enriquecimento relativo esse que é ampliado pela cristalização fraccionada, resultando perfis com declive negativo (a menos que se esteja a fundir uma zona de manto já muito empobrecida em incompatíveis, como acontece nas cristas médias oceânicas). Os elementos LILE são normalmente móveis em meio aquoso pelo que fortes anomalias indiciam geralmente circulação de fluidos hidrotermais ou uma

fonte hidratada como é o caso dos magmas associados às zonas de subducção. Os HFSE são muito menos móveis pelo que as anomalias que se verifiquem reflectirão normalmente a composição da fonte mantélica ou processos de fraccionação. A normalização necessária para eliminar o desequilíbrio nas abundâncias naturais dos vários elementos é feita geralmente usando um dos padrões já indicados para as TR. As Fig.6.2.2.1 e 6.2.2.2. mostram (separadamente para permitir a legibilidade) os perfis multi-elementos das amostras dos A.Or. e A.Oc. respectivamente. Para normalização utilizaram-se os valores médios para o manto primitivo de Palme e O'Neil (2003). Estes perfis são muito mais irregulares que os de TR reflectindo a muito maior heterogeneidade nas propriedades químicas destes elementos. Uma característica geral comum a todos os perfis é um maior enriquecimento relativo nos elementos mais incompatíveis (à esquerda dos gráficos) o que os torna desde logo mais próximas dos basaltos intraplaca das ilhas oceânicas (em que a inclinação geral dos perfis é negativa), que dos MORB (inclinação positiva).

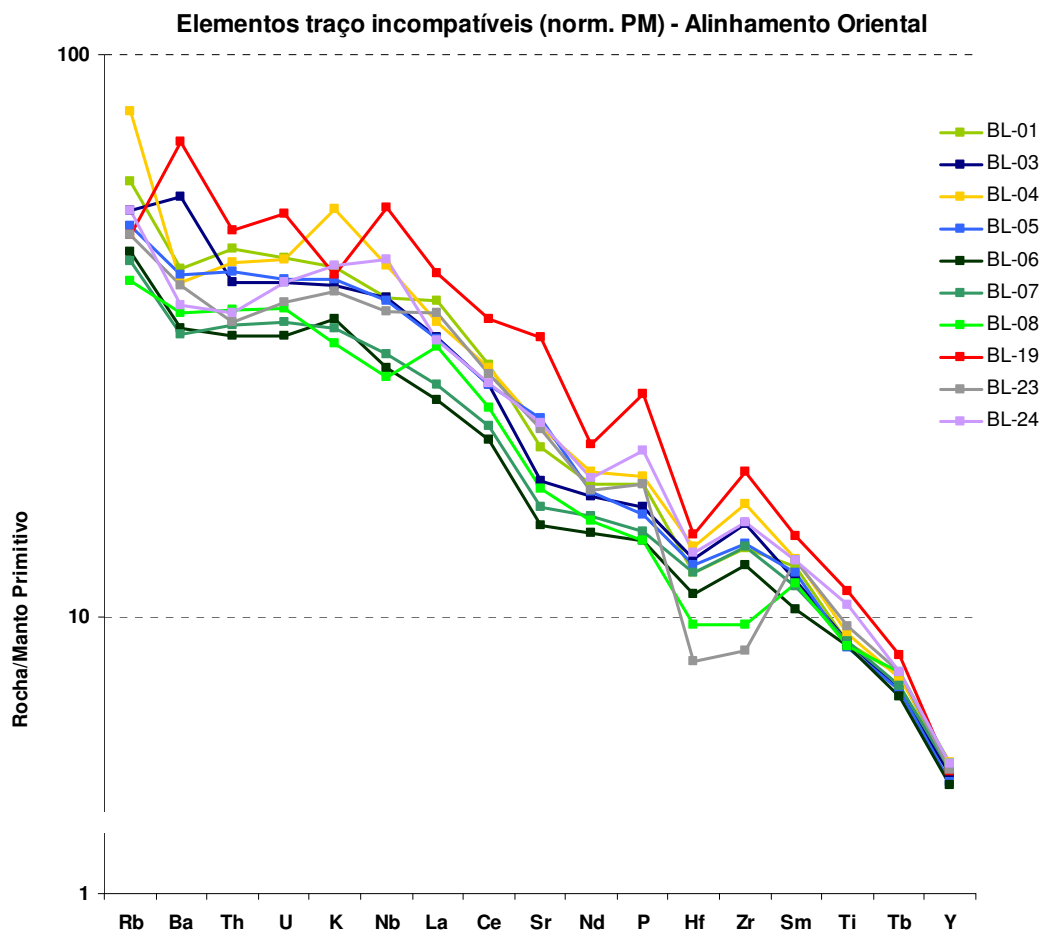


Fig.6.2.2.1. Perfis multi-elementos incompatíveis das amostras do A.Or. normalizadas relativamente à composição do manto primitivo, valores de Palme e O'Neil (2003).

São quase gerais valores mais baixos que o previsível pela ordem dos graus de incompatibilidade para Ba e Hf, a que se junta também o Sr para as amostras do A.Oc. Não se reconhece qualquer outro padrão geral em que as tendências para picos ou depressões nos perfis sejam comuns para todas as amostras constituintes de grupos ou subgrupos estabelecidos noutros contextos.

As amostras do A.Or. (Fig.6.2.2.1.) apresentam perfis mais enriquecidos para os elementos mais incompatíveis. Estes enriquecimentos envolvem, por exemplo, factores de 40 (BL08) a 80 (BL04) para o Rb e de 32 (BL07) a 70 (BL19) para o Ba, factores que se reduzem a valores de 7 a 8 para o Tb e 5 a 5.5 para o Y.

Conforme já se tinha verificado noutros contextos, podem dividir-se as amostras do A.Or. em três grupos. Um primeiro grupo constituído por BL01, BL03, BL04 e BL05 é muito homogéneo, apenas divergindo BL04 pelo maior enriquecimento em Rb relativamente ao Ba e por um pico no K que as outras amostras não apresentam (excepto BL06). O subgrupo constituído pelas amostras BL06, BL07 e BL08 apresenta perfis idênticos aos do grupo anterior, mas com menores factores de enriquecimento relativamente ao manto primitivo. Todas as amostras deste subgrupo apresentam uma pequena anomalia negativa no Sr (característica em que são acompanhadas por BL03). BL08 distingue-se das restantes por um pico no La e uma depressão no Zr. O terceiro grupo, constituído por BL19, BL23 e BL24 apresenta perfis mais irregulares, evidenciando BL19 um perfil idêntico ao dos valores médios para basaltos de ilhas oceânicas intraplaca (OIB).

Só BL19 e BL03 apresentam enriquecimento superior em Ba que para o Rb, como os OIB, ao contrário de todas as outras amostras da BL. O pico que BL19 apresenta para o Nb só é acompanhado, mais modestamente, por BL24 (todas as outras amostras têm valores regulares para o Nb, excepto BL08 que tem uma depressão). BL19 e BL24 têm depressões acentuadas no Nd, que também existem de forma muito menos marcada noutras amostras. BL23 apresenta um pico no Sm, que não existe nas outras amostras, e um muito menor enriquecimento em Zr, característica em que é acompanhada por BL08 (todas as outras amostras apresentam picos distintos para o Zr).

As amostras do A.Oc., com excepção de BL18, BL21 e BL29 (em que a contaminação mascara as características originais), estão representadas na Fig.6.2.2.2.. BL15 é a mais regular, embora acompanhe as outras amostras nas anomalias negativas em Ba, Nb, Sr (excepto BL14) e Hf. Todas as outras amostras deste alinhamento apresentam picos pronunciados para o Th, K e La. BL13 e BL16 apresentam picos para o Nd e BL13

também um pico para o Ti.

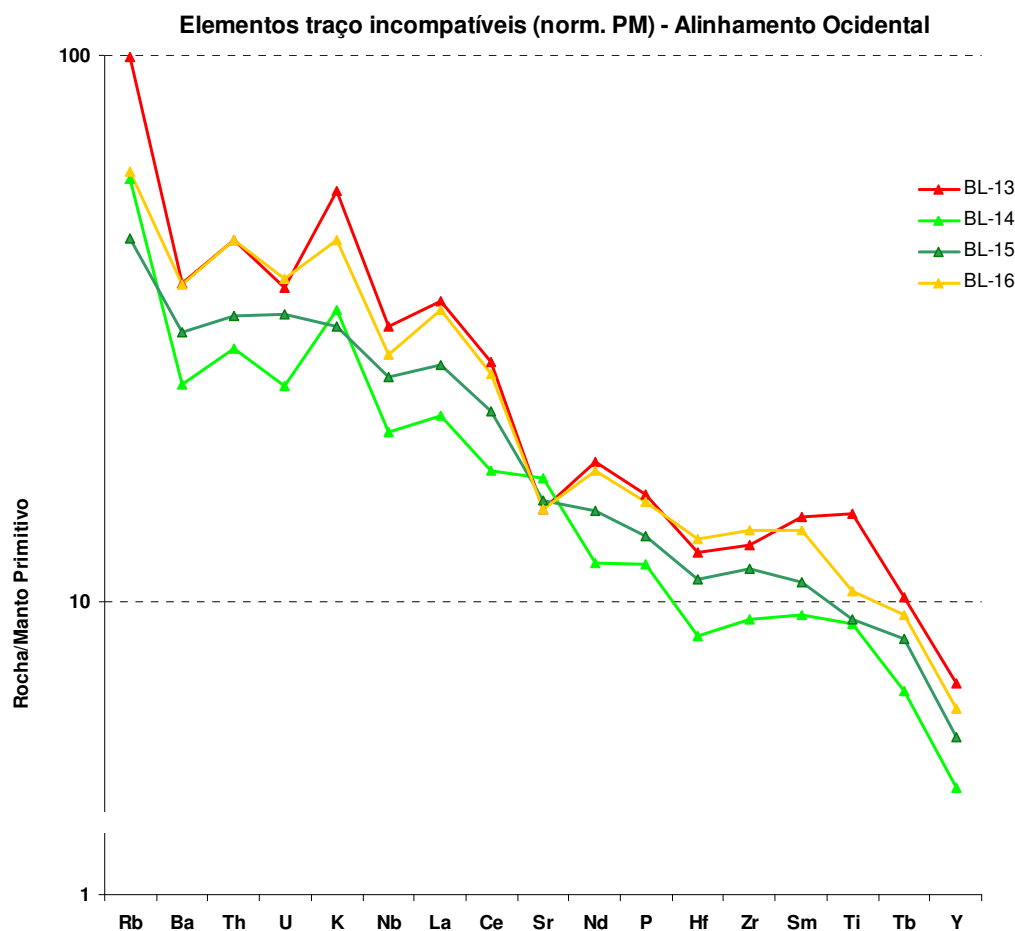


Fig.6.2.2.2. Perfis multi-elementos incompatíveis das amostras do A.Oc. normalizadas relativamente à composição do manto primitivo, valores de Palme e O'Neil (2003).

Não se observam, portanto, nos perfis de elementos incompatíveis das amostras estudadas, características comuns que apontem inequivocamente para a mesma filiação ou sujeição a qualquer tipo de contaminação que tenha afectado de forma semelhante todas elas, materializada por qualquer anomalia comum de grande amplitude (e.g. anomalias negativas no Nb e Ti características de crosta continental). O andamento geral dos perfis (declive negativo) sugere magmatismo intraplaca (de acordo com o ambiente tectónico em que se sabe ter ocorrido), com origem dos magmas numa região de manto enriquecido, relativamente heterogéneo, e taxas de fusão parcial não muito elevadas.

6.3. Razões isotópicas de Sr e Nd

A composição química e mineralógica das rochas que se vão formando a partir de um magma é diferente da composição das rochas donde deriva o magma (tão mais diferente quanto menor for a percentagem de fusão parcial) e vai variando com o progresso da cristalização fraccionada, gerando rochas cada vez mais diferenciadas (tanto mais diferenciadas quanto mais lento e completo for o processo de cristalização fraccionada). Os isótopos dos elementos leves apresentam entre si diferenças de massa percentualmente relevantes, podendo os isótopos leves e pesados do mesmo elemento ser fraccionados por alguns processos físicos e químicos com importância geológica, com reflexo nas razões isotópicas. A interpretação destes processos tem larga aplicação na geoquímica. Contudo, para elementos de massa intermédia ou elevada, as diferenças de massa entre os vários isótopos de cada elemento tornam-se irrelevantes em termos percentuais, e pode considerar-se que nem a fusão parcial nem a cristalização fraccionada os diferencia. Pode, portanto, admitir-se que as razões isotópicas das rochas resultantes são idênticas à das rochas mãe do magma.

Estas razões isotópicas variam, no entanto, devido a processos de decaimento radioactivo, permitindo utilizar essas variações como traçadores de processos geológicos e geodinâmicos de larga escala de que resultam transferências de massa entre os grandes reservatórios terrestres (superficiais e sub-superficiais). A razão entre a abundância de um isótopo radiogénico e outro estável de determinado elemento vai aumentando no decurso do tempo (desde que a rocha contenha o isótopo radioactivo pai do isótopo radiogénico em estudo).

Para além da aplicação clássica em geocronologia, com a determinação do tempo decorrido desde o fecho do sistema (temperatura abaixo da qual cessam os processos de difusão que possibilitam o equilíbrio isotópico), que permite a determinação da idade de rochas ou de episódios metamórficos subsequentes, a determinação de razões isotópicas pode ser particularmente informativa quando o isótopo radioactivo pai e o isótopo radiogénico filho são de elementos com comportamento geoquímico diferente (elemento pai mais compatível ou menos compatível que o elemento filho).

É neste contexto que o estudo conjunto dos sistemas isotópicos do Sr e do Nd é particularmente útil porque os dois sistemas dão informações complementares. O ^{87}Rb decai para o ^{87}Sr (menos incompatível) enquanto o ^{147}Sm decai para o ^{143}Nd

(ligeiramente mais incompatível que o Sm).

O Rb tem comportamento químico e raio iónico suficientemente próximos dos do potássio (muito mais abundante na natureza) para o poder substituir na estrutura dos minerais contendo K. Daqui resulta que o Rb é um elemento disperso, não sendo componente estequiométrico, mas figurando em quantidades facilmente detectáveis em todos os minerais contendo K.

Existem dois isótopos naturais de Rb, o $^{85}\text{Rb}_{37}$ (~72.2%) e o $^{87}\text{Rb}_{37}$ (~27.8%), este último radioactivo β , decaindo para o $^{87}\text{Sr}_{38}$ com um período de semi-vida $T=70.42 \times 10^9$ anos e uma constante de decaimento $\lambda=1.42 \times 10^{-11} \text{ ano}^{-1}$ (Faure, 1986).

O estrôncio tem um comportamento químico semelhante ao do cálcio, com um raio iónico ligeiramente superior. Substitui facilmente o Ca quando este ocupa posições de coordenação 8, podendo também substituir o K no feldspato (esta substituição é acompanhada pela substituição emparelhada de Si por Al). Embora forme alguns minerais como catião principal em carbonatos ou sulfatos, ocorre principalmente disperso, substituindo o Ca geralmente em carbonatos e plagioclases. Existem quatro isótopos naturais de Sr, todos estáveis, $^{88}\text{Sr}_{38}$ (~82.53%), $^{87}\text{Sr}_{38}$ (~7.04%), $^{86}\text{Sr}_{38}$ (~9.87%) e $^{84}\text{Sr}_{38}$ (~0.56%) (Faure, 1986).

O decaimento do ^{87}Rb faz com que as abundâncias relativas tanto dos isótopos de Rb como de Sr variem com o decorrer do tempo. Como o Rb é muito incompatível tende a manter-se no líquido residual durante a cristalização fraccionada dos líquidos silicatados, enquanto o Sr vai sendo incorporado, principalmente nas plagioclases. A razão Rb/Sr no líquido vai assim crescendo com o progresso da cristalização, podendo aumentar de duas ou três ordens de grandeza relativamente ao valor inicial no magma. No cálculo das razões isotópicas toma-se como padrão o isótopo estável ^{86}Sr através da equação de decaimento

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1) \quad \text{em que}$$

$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i$ é a razão inicial entre estes dois isótopos de Sr no fecho do sistema, isto é, quando é atingida a temperatura abaixo da qual cessa a homogeneização isotópica.

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é obtida directamente por espectrometria de massa enquanto a razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ depende dos teores de ambos os elementos e da composição isotópica do Sr, de acordo com a equação

$$\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} = \frac{\text{abund}({}^{87}\text{Rb}) \times \text{Rb} / \text{PA}_{\text{Rb}}}{\text{abund}({}^{86}\text{Sr}) \times \text{Sr} / \text{PA}_{\text{Sr}}}$$

onde Rb e Sr representam as concentrações em µg/g e PA_{Rb} e PA_{Sr} os respectivos pesos atômicos. A abundância do isótopo ${}^{86}\text{Sr}$ varia de amostra para amostra e é dada por

$$\text{abund}({}^{86}\text{Sr}) = {}^{86}\text{Sr} / ({}^{84}\text{Sr} + {}^{86}\text{Sr} + {}^{87}\text{Sr} + {}^{88}\text{Sr})$$

O Sr radiogénico permanece na posição estrutural anteriormente ocupada pelo Rb que lhe deu origem, em desequilíbrio iónico, até reagrupar ou reequilibrar a carga iónica. Devido a isto o Sr radiogénico tem tendência a migrar até re-homogeneizar entre os vários minerais constituintes da rocha quando uma perturbação térmica (metamorfismo) lhe fornece a energia necessária para isso.

A gama de variação da razão ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ nos granitos e gneisses (crosta continental) é muito maior (0.705 a 0.850) que nos basaltos, que variam de 0.7020 a 0.7070, e apenas de 0.7022 a 0.7045 para os basaltos oceânicos que reflectem a composição mantélica (Allègre, 2008). Por outro lado, a razão ${}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$ varia de 0.01 a 0.1 no manto enquanto a crosta continental apresenta razões variando de 0.3 a 5 (Allègre, 2008).

Sm e Nd são terras raras leves. Formam geralmente iões de valência +3 e ocorrem normalmente como elementos traço, substituindo elementos maiores na estrutura dos minerais. O raio iónico do Nd é ligeiramente superior ao do Sm, sendo portanto ligeiramente mais incompatível. A diferença no comportamento químico é muito pequena e a razão Sm/Nd nos minerais comuns afasta-se pouco da média, variando de 0.1 a 0.5. As concentrações de ambos os elementos nas rochas ígneas aumenta com o grau de diferenciação mas a razão Sm/Nd diminui. Por outro lado, a razão Sm/Nd é menor nas rochas resultantes da cristalização de magmas provenientes de materiais crostais do que nas resultantes de magmas mantélicos.

O Sm tem sete isótopos naturais. Os isótopos ${}^{147}\text{Sm}$, ${}^{148}\text{Sm}$ e ${}^{149}\text{Sm}$ são radioactivos mas os dois últimos não produzem variações mensuráveis dos isótopos radiogénicos filhos, ${}^{144}\text{Nd}$ e ${}^{145}\text{Nd}$ respectivamente, por terem tempos de semi-vida muito elevados (10^{16} anos). Pelo contrário, o tempo de semi-vida do ${}^{147}\text{Sm}$ é suficientemente pequeno para produzir variações mensuráveis do isótopo ${}^{143}\text{Nd}$ em intervalos de tempo de alguns milhões de anos. O Nd tem sete isótopos naturais, cujas abundâncias atómicas variam entre cerca de 5.63% (${}^{150}\text{Nd}$) a cerca de 27.09% (${}^{142}\text{Nd}$). Três deles, ${}^{144}\text{Nd}$, ${}^{148}\text{Nd}$ e ${}^{150}\text{Nd}$ são isóbaros de isótopos de Sm, tornando necessário garantir a separação química destes elementos por cromatografia iónica antes da espectrometria de massa.

O ^{147}Sm é radioactivo α e decai para ^{143}Nd com um período de semi-vida $T=1.059 \times 10^{11}$ anos e uma constante de decaimento $\lambda=6.54 \times 10^{-12} \text{ ano}^{-1}$ (Allègre, 2008). No cálculo das razões isotópicas toma-se como padrão o isótopo ^{144}Nd de acordo com a equação

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_i + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{143}\text{Nd}} (e^{\lambda t} - 1)$$

No Nd as variações das razões isotópicas são muito mais pequenas que no Sr, e em sentido contrário. A razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ é de cerca de 0.51320 para MORBs, 0.51280 para OIBs e varia de 0.508 a 0.511 para granitos, conforme a idade da rocha (Allègre, 2008). A pequena amplitude destas variações faz com que se torne mais cómoda a utilização de índices de variação ϵ_{Nd} relativamente ao valor padrão da razão isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ actual dos condritos (0.512638) e definido por

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{condrito}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{condrito}}} \right] \times 10^4$$

e que permite trabalhar apenas com os algarismos significativos. Permite também avaliar o desvio do valor $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ da amostra relativamente ao reservatório uniforme condritico (CHUR) para qualquer tempo T no passado (DePaolo, 1988).

Como Sm e Nd são menos móveis que Rb, Sr, Th, U e Pb, podem ser usados para estudar rochas afectadas por processos geológicos que perturbam o teor e razões isotópicas destes elementos. As principais limitações do método Sm-Nd relacionam-se com o elevado tempo de semi-vida do ^{147}Sm , permitindo datar apenas as rochas mais antigas, e a fraca dispersão da razão das concentrações de Sm e Nd, o que advém do comportamento geoquimicamente coerente destes dois HFSE pertencentes ao grupo das Terras Raras.

A selecção das amostras para determinação das razões isotópicas de Sr e Nd foi feita de acordo com os critérios seguintes:

- Amostras com razões Rb/ Sr diferentes
- Amostras com razões Rb/Sr extremas (a mais elevada e a mais baixa)
- Amostras o menos alteradas possível (avaliadas por observação em lâmina delgada)
- Amostras com composições químicas distintas, nomeadamente no que diz respeito à composição normativa.

Sistema Rb-Sr (Padrão NBS 987: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710243(10)$ (lim.conf.=95%;N=14)							
Amostra	Sr (ppm)	Rb(ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro(2s)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro(2s)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
BL04	440	48	0.316	0.009	0.705091	0.000025	0.704441
BL07	318	26	0.236	0.007	0.704961	0.000028	0.704474
BL08	344	24	0.202	0.006	0.704985	0.000030	0.704569
BL19	638	29	0.131	0.004	0.705003	0.000027	0.704732
BL24	450	32	0.206	0.006	0.704458	0.000024	0.704034
BL13	300	60	0.579	0.016	0.706056	0.000031	0.704863
BL16	300	37	0.357	0.010	0.705268	0.000031	0.704533
BL18	411	30	0.2112	0.006	0.707469	0.000028	0.707034
BL21	527	21	0.115	0.003	0.706351	0.000040	0.706114
BL29	421	10	0.0687	0.0019	0.705481	0.000030	0.705340
Sistema Sm-Nd (Padrão Nd Jndi-1: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512105(4)$ (lim.conf.=95%;N=18)							
Amostra	Nd(ppm)	Sm(ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	Erro(2s)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Erro(2s)	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$
BL04	24.0	5.46	0.138	0.004	0.512743	0.000014	0.512612
BL07	20.0	4.87	0.147	0.004	0.512671	0.000017	0.512531
BL08	19.0	4.94	0.157	0.004	0.512686	0.000009	0.512537
BL19	27.0	5.99	0.134	0.004	0.512731	0.000018	0.512604
BL24	23.0	5.42	0.143	0.004	0.512800	0.000009	0.512664
BL13	23.9	6.16	0.156	0.004	0.512693	0.000013	0.512545
BL16	23.0	5.82	0.153	0.004	0.512685	0.000012	0.512539
BL18	24.0	5.87	0.148	0.004	0.512720	0.000013	0.512580
BL21	17.6	4.44	0.153	0.004	0.512737	0.000017	0.512592
BL29	36.5	8.95	0.148	0.004	0.512701	0.000015	0.512560

Tab.6.3.1. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de algumas amostras de rochas ígneas da BL, realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro. As razões isotópicas iniciais foram calculadas para 145 Ma, a idade média atribuída a estas rochas.

Note-se que todas as amostras do A.Oc. que a análise petrográfica demonstra terem sofrido alteração hidrotermal, foram sujeitas a um tratamento prévio de “leaching” com ácido acético, de forma a remover os produtos de alteração pós-magmáticos, em particular os carbonatos secundários potencialmente contendo Sr com diferente composição isotópica.

Os resultados obtidos constam da Tab.6.3.1. Da análise da tabela verifica-se que os

valores das razões iniciais ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i, com excepção de BL18, BL21 e BL29 que apresentam valores mais elevados, são bastante homogêneos. Comparando com os intervalos de valores típicos de basaltos recentes de vários ambientes tectónicos, verifica-se que os valores iniciais das razões isotópicas de Sr das amostras da BL se situam acima dos MORB e mesmo dos valores médios para OIB, mas abaixo dos valores médios de basaltos continentais. Note-se que os valores da razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ se encontram entre os valores máximo para o manto e mínimo para a crosta, excepto BL13, BL16 e BL04 que apresentam valores crostais (embora baixos), e BL29 que apresenta um valor mantélico.

Relativamente às razões iniciais ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i a homogeneidade é maior, particularmente para as amostras do A.Oc.. BL07 apresenta o valor mais baixo e BL24 o mais elevado. Todos os valores são inferiores ao intervalo característico dos MORB, e inferiores ao valor médio (mas dentro do intervalo característico) dos OIB, mas superiores aos valores normais para crosta continental.

Representando as razões isotópicas iniciais de Sr contra o inverso da concentração (Fig.6.3.1.) verifica-se que, com excepção de BL18, BL21 e BL29, as amostras de ambos os alinhamentos definem um “trend” independente da concentração em Sr e correspondente a um valor de ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i próximo de 0.7045 que deverá ser o característico da fonte mantélica destes magmas (já que fusão parcial e cristalização fraccionada não alteram esta razão). O “trend” definido pelas amostras BL16, BL29 e BL21, e um outro por BL18 e eventualmente BL13, sugerem que os correspondentes magmas tenham sofrido contaminação por incorporação de materiais com diferentes teores em Sr e mais enriquecidos em ^{87}Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.7075$).

A Fig.6.3.2. mostra a variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus a razão elementar Rb/Sr. Como não existem diferenças significativas entre as idades destas rochas, e cerca de 28% do Rb (o ^{87}Rb) vai decaindo para ^{87}Sr , quanto maior for a razão Rb/Sr maior deverá ser também a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Verifica-se que das amostras que se evidenciam na Fig.6.3.1. apenas BL13 tem comportamento compatível com este raciocínio e BL18, BL21 e BL29 se apresentam em clara contradição. Isto sugere que estas três rochas tenham incorporado Sr enriquecido no isótopo ^{87}Sr de fonte externa, através de assimilação de material das rochas encaixantes ou de fluidos circulantes. Atendendo aos sinais de alteração hidrotermal evidenciados pelas amostras do A.Oc. (cf. Petrografia, Cap.4), esta última hipótese é talvez mais plausível.

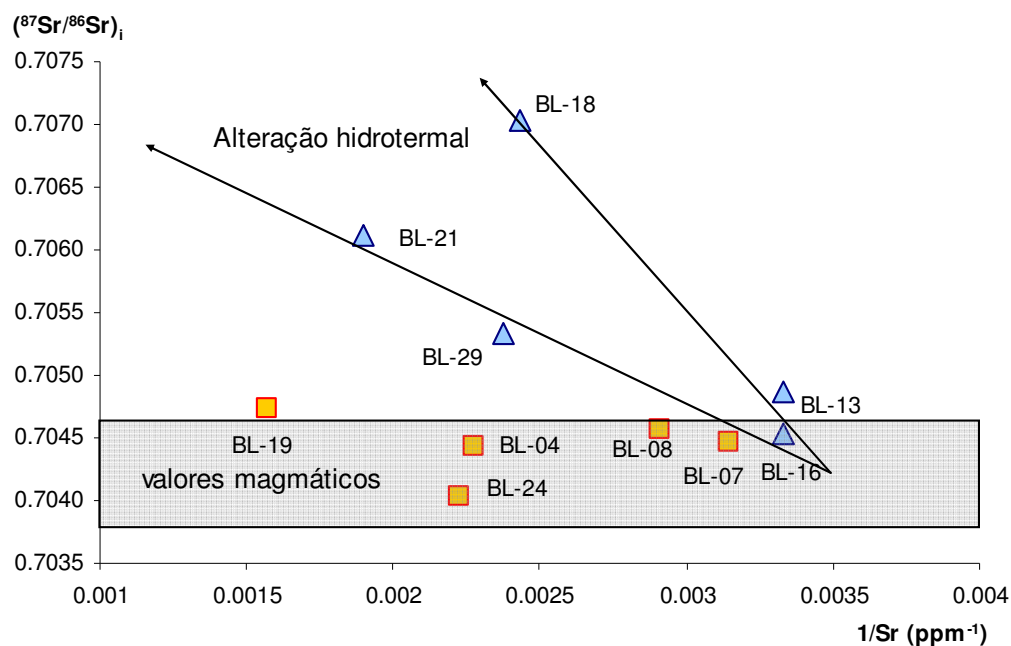


Fig.6.3.1. Variação da razão inicial ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i com o inverso da concentração, mostrando a gama de valores correspondente à fonte mantélica e sugerindo que algumas das rochas tenham sofrido contaminação que alterou essa razão. Os valores iniciais foram calculados para uma idade de 145 Ma correspondente à média das idades atribuídas a estas rochas.

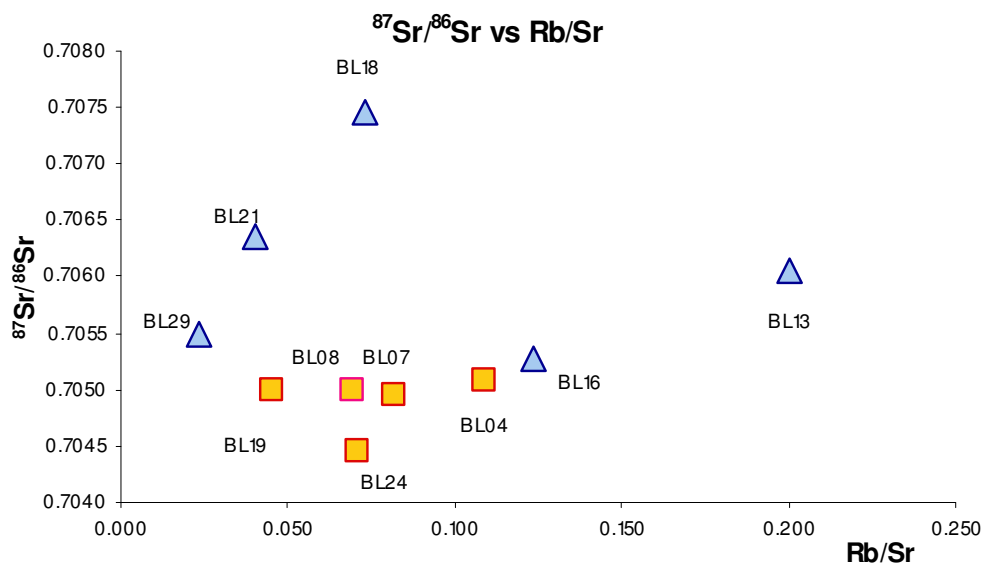


Fig.6.3.2. Distribuição das razões isotópicas de Sr versus razão elementar Rb/Sr

Quando se relacionam as observações anteriores com o contraste dos teores em Na e K das diferentes amostras (Fig.6.1.4.) parece lícito concluir que um tal fluido deverá ser rico em Na e pobre em K (Fig.6.3.3.). Este enriquecimento em Na explica também o facto de BL18 e BL21, provenientes de magmas evoluídos, apresentarem nefelina normativa (cf. Fig. 6.1.3.).

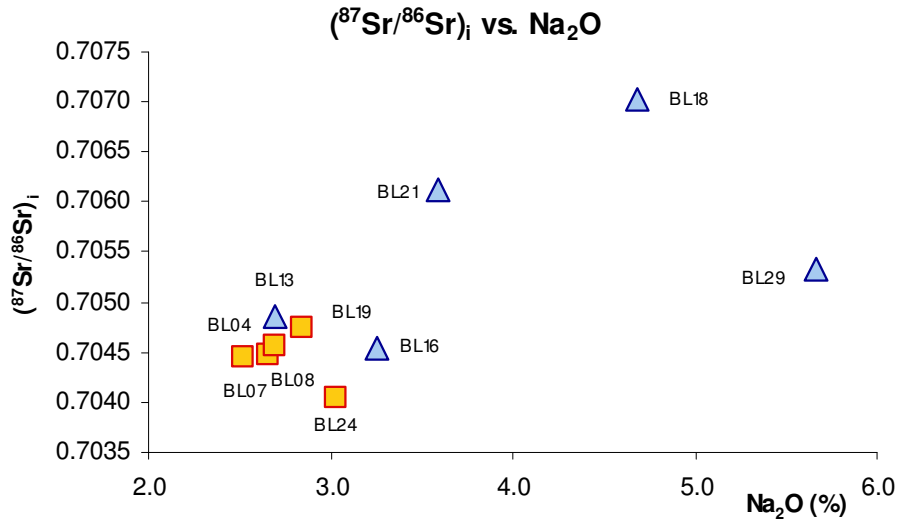


Fig.6.3.3. O diagrama $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ vs. Na_2O parece confirmar que o agente contaminante responsável pelas razões isotópicas elevadas de BL18, BL21 e BL29 é rico em Na.

Voltando à Fig.6.3.1. verifica-se que as rectas definidas por BL16 e por cada uma das amostras com razões isotópicas anómalas (BL18, BL21 e BL29) são o lugar geométrico das composições de misturas binárias em que BL16 é um dos componentes e cada uma das amostras anómalas é um produto de mistura possível. A composição do outro componente (contaminante) estará algures sobre a mesma recta. Quando se passa das coordenadas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Sr , as equações das rectas passam a representar as hipérbolas de mistura.

A equação representativa de cada uma destas rectas em função das composições elementar e isotópica de um dos componentes (A) e do produto da mistura (M) é

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \frac{\text{Sr}_A \text{Sr}_M \left[\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_M - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_A \right]}{\text{Sr}(\text{Sr}_A - \text{Sr}_M)} + \frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_A \text{Sr}_A - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_M \text{Sr}_M}{\text{Sr}_A - \text{Sr}_M}$$

As equações resultantes da aplicação a cada um dos pares de amostras são

$$\text{A=BL16, M=BL29, } ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = -0.84235/\text{Sr} + 0.707341$$

$$\text{A=BL16, M=BL21, } ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = -1.10113/\text{Sr} + 0.708203$$

$$\text{A=BL16, M=BL18, } ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = -2.77814/\text{Sr} + 0.713793$$

Os "trends" definidos por BL16-BL21 e BL16-BL29 são muito próximos, o que sugere a hipótese de BL29 e BL21 terem sido contaminadas pelo mesmo agente. Nestas condições, analisando as rectas representativas dos pares BL16-BL29 e BL16-BL21, verifica-se que a composição do contaminante terá que projectar-se sobre a mesma recta, para a esquerda das composições de BL29 e BL21. Como a concentração em Sr do contaminante é sempre positiva, e tomando como exemplo o par BL16-BL21, o valor

máximo para a sua composição isotópica será 0.708203. O valor mínimo corresponderá à razão isotópica de BL21 (0.706114).

A aplicação do mesmo raciocínio aos outros pares restringe a razão isotópica do contaminante ao intervalo 0.707034 a 0.713793 (BL18) e 0.704533 a 0.707341 (BL29). Como os três intervalos se sobrepõem parcialmente, não é excluída, à partida, a possibilidade de o mesmo contaminante ser o responsável pela alteração das razões isotópicas das três rochas relativamente ao presumível valor original. Se isto acontecer, a composição isotópica do contaminante deverá pertencer ao intervalo 0.707034 a 0.707341.

Em meados da década de 1970 três grupos começaram a desenvolver a geoquímica isotópica do Nd (ver e.g. Faure, 1986, ou Allégre 2008) e constataram que quando se projectam as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de basaltos oceânicos contra ϵ_{Nd} se manifesta um “trend” linear a que se chamou “mantle array” e que traduz uma correlação inversa entre estas razões. Como se representavam basaltos oceânicos recolhidos em muitas zonas do globo, afastadas entre si, a correlação foi atribuída a características intrínsecas da fonte mantélica. Basaltos resultantes de magmas atribuíveis a outras fontes e a granitóides apresentam razões isotópicas de Sr e Nd que se projectam noutras zonas do diagrama. Estes factos, juntamente com a constância da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ para os vários tipos de condritos (que não se verifica para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e a hipótese, plausível, de a composição bruta da Terra primitiva não diferenciada (“bulk earth”), ser análoga à dos condritos carbonáceos, permite construir um modelo em que as razões isotópicas de Sr e Nd podem ser interpretadas como traçadores das transferências de massa em larga escala entre os principais reservatórios terrestres.

Em particular, a projecção neste diagrama das razões isotópicas determinadas em basaltos permite ter uma ideia do tipo de reservatório mantélico (ou mistura de fontes mantélicas) origem dos magmas. A Fig.6.3.4. mostra as projecções das amostras estudadas da BL.

Da Fig.6.3.4. verifica-se que as composições das rochas estudadas da BL não se afastam muito da “bulk earth”, ocupando posições compatíveis com origem mantélica intraplaca. Como excepções destacam-se as amostras BL19, BL04 e BL24 que apresentam, para valores similares de $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ valores significativamente mais altos de $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$, o que suporta a ideia de que as suas assinaturas isotópicas de Sr possam ter sido modificadas por um agente caracterizado por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ elevado, conforme anteriormente

referido.

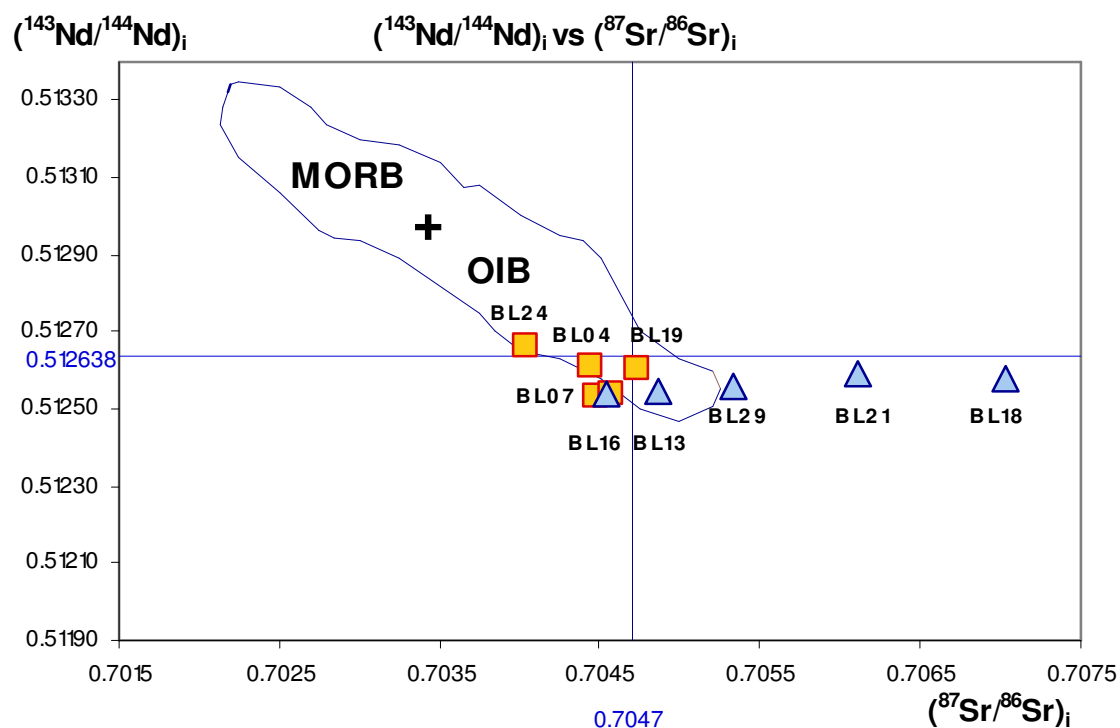


Fig.6.3.4.Projecções das razões isotópicas iniciais $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para as amostras estudadas. Estão também representadas a composição isotópica da “bulk earth” (azul) e a área correspondente a basaltos “MORB” e “OIB”.

7. CONCLUSÕES

No âmbito do presente trabalho obtiveram-se resultados que, confirmam estudos anteriores (e.g. carácter transicional do ciclo magmático estudado), melhoram constrangimentos anteriormente estabelecidos (e.g. idade e duração do ciclo magmático), ou ainda apontam para aspectos previamente não explorados no estudo destas rochas (e.g. utilização de razões isotópicas como traçadores de contaminação). Neste capítulo listam-se os resultados obtidos com indicação do capítulo em que são descritos detalhadamente. Paralelamente mencionam-se alguns aspectos que não foi possível esclarecer, por falta de dados, de tempo, ou de meios, e que se considera desejável investigar no futuro.

7.1. O segundo ciclo de magmatismo mesozóico afectou apenas uma área restrita da Ibéria (parte da BL) e a região, então adjacente, a leste dos Grandes Bancos da Terra Nova. O ciclo alcalino que se seguiu já não afecta a margem canadiana (Cap.1).

7.2. Os afloramentos conhecidos de rochas ígneas correspondentes ao segundo ciclo magmático mesozóico na Bacia Lusitânica distribuem-se geograficamente por dois alinhamentos sub-meridianos, um oriental (A.Or.), outro mais a ocidente (A.Oc.), além de alguns filões transversais ao eixo da bacia, desconhecendo-se evidências de actividade ígnea extrusiva contemporânea (Cap. 2 e 3).

7.3. As intrusões deste ciclo magmático nos alinhamentos referidos terão ocorrido entre 147 e 141 Ma, parecendo corresponder a uma duração (~6Ma) substancialmente inferior à anteriormente considerada, 165 a 133 Ma (~32Ma)(Cap.3).

7.4. A confirmar-se a conclusão anterior este ciclo magmático terá ocorrido na transição Jurássico/Cretácico, e sido contemporâneo ou antecedido ligeiramente o início da última fase de “rifting” que afecta a BL (Cap.2 e 3).

7.5. A instalação dos corpos magmáticos terá sido aproximadamente simultânea em ambos os alinhamentos, contrariamente ao que as datações anteriormente disponíveis faziam supôr (Cap.3).

7.6. Não se dispondo de datações recentes U-Pb ou ^{40}Ar - ^{39}Ar referentes aos filões transversais ao eixo da bacia, e dada a possível relação entre a instalação destes e a fase de inversão tectónica precoce que terá antecedido a última fase de “rifting”, subsiste a dúvida acerca da contemporaneidade da instalação destes filões e dos corpos magmáticos dos alinhamentos sub-meridianos aqui estudados(Cap.2 e 3).

7.7. As rochas estudadas dos dois alinhamentos são petrográfica e mineralogicamente distintas. As do A.Or. são doleritos de grão fino a muito fino, contendo essencialmente olivina, plagioclase, clinopiroxena e óxidos de Fe-Ti, geralmente bem preservados. As rochas do A.Oc. são gabros e dioritos de grão médio a grosseiro, essencialmente constituídos por plagioclase, clinopiroxena e óxidos de Fe-Ti, com sinais evidentes de alteração hidrotermal, nomeadamente uralitização das clinopiroxenas e saussuritização da plagioclase. Algumas amostras contêm quartzo intersticial, outras esfena. Observa-se também prenite intersticial resultante da alteração de feldspatos (Cap.4).

7.8. Distinguem-se dois tipos de alteração posmagmática no A.Oc. com características diferentes. Em BL13 e BL16 observa-se uralitização parcial ou total das clinopiroxenas e formação de prenite e quartzo. Nas amostras BL21 e BL29, a augite, sem uralitização, apresenta finas orlas esverdeadas, esfena abundante, plagioclases saussuritizadas, feldspatos alcalinos sericitizados e óxidos de Fe-Ti esqueléticos (Cap.4). Estas diferenças correlacionam-se com as diferenças entre as razões isotópicas de Sr dos dois grupos de amostras (Cap.6.3.).

7.9. Da análise textural deduzem-se sequências de cristalização. Para o A.Or. uma primeira geração de óxidos (inclusos nas olivinas), olivina, depois plagioclase e apatite, seguindo-se uma fase de cristalização simultânea de plagioclase e clinopiroxena, e finalmente óxidos de Fe-Ti e biotite ocupando os espaços intersticiais. No A.Oc. a sequência é plagioclase, apatite, uma fase de cristalização simultânea de plagioclase, clinopiroxena e anfíbola e, finalmente, óxidos, biotite e quartzo (Cap.4).

7.10. As olivinas, presentes apenas nas amostras do A.Or. (geralmente fenocristais) são essencialmente ferro-magnesianas (os teores em Mn e Ca são diminutos). Muitas são zonadas com a componente forsterítica a diminuir do núcleo para o bordo. Esta diminuição da componente forsterítica e aumento da faialítica correlaciona-se positivamente com o teor em Ni e negativamente com os teores Mn e Ca (Cap.5.1.).

7.11. Algumas amostras contêm fenocristais de olivina euédricos e bem preservados, outros evidenciam zonamento, e outros ainda orlas de reacção e golfos de matriz (Cap.5.1.).

7.12. A aplicação do geotermómetro de Roeder e Emslie a uma olivina de BL19 que o critério proposto por estes autores permite considerar ter sido formada em equilíbrio com o líquido inicial, indica uma temperatura de cristalização de 1209°C (Cap.5.1.).

7.13. Todas as piroxenas analisadas são cálcico-ferro-magnesianas. As das rochas mais primitivas do A.Or. são diópsidos e as das mais evoluídas, bem como de todas as

amostras do A.Oc., são augites. A componente magnesiânica predomina sempre sobre a ferrosa, embora esta última aumente do núcleo para a periferia dos cristais (Cap.5.2.).

7.14. A composição das piroxenas das várias amostras é bastante uniforme e as diferenças entre núcleo e bordo relativamente pequenas, o que sugere cristalização rápida e num único tempo, contrariamente ao que se observa nas olivinas (Cap.5.2. e 5.1.).

7.15. Os teores das piroxenas em Ti e Fe^{3+} na posição octaédrica correlacionam-se positivamente com o Al em posição tetraédrica. Contrariamente, não se observa qualquer correlação entre Al(iv) e Al(vi) ou Cr^{3+} (Cap.5.2.).

7.16. As projecções das composições das piroxenas no diagrama discriminante de Leterrier, Ti vs. Ca+Na, confirma o carácter transicional deste ciclo magmático (Cap. 5.2. e 6).

7.17. As plagioclases presentes nas amostras do A.Or. são predominantemente labradorites embora a componente anortítica diminua ligeiramente do núcleo para o bordo. No A.Oc. observam-se núcleos de labradorite e andesina com bordos muito mais ricos na componente albítica (Cap.5.3.).

7.18. No A.Oc. observam-se feldspatos alcalinos em que a composição do bordo se aproxima da ortose (Cap.5.3.).

5.19. Observam-se correlações bem definidas, em termos de número de átomos por fórmula unitária, positiva para o Al e negativa para Si e Na relativamente ao Ca. Contrariamente não se identifica qualquer relação entre o número de átomos de Fe e Ca (Cap.5.3.).

7.20. Só se observam anfíbolas nas amostras do A.Oc. A grande maioria são secundárias, actinolites fibrosas resultantes da alteração da augite. As anfíbolas primárias analisadas são magnésio-horneblendas, tendo-se identificado apenas uma actinolite em BL16. A variação composicional entre núcleo e bordo é pequena (Cap.5.4.)

7.21. Embora não tenha sido possível obter análises de óxidos com boa qualidade, verificou-se que: (1) os óxidos inclusos em olivinas (A.Or.) têm teores elevados em Cr e Al, (2) muitos óxidos primários são ilmenites, (3) observam-se óxidos secundários, esqueléticos, constituídos por uma alternância de sectores com composições variando da magnetite ao rútilo, passando pela ilmenite, possivelmente produtos de exsoluções resultantes de oxidação de esfena (Cap.5.5.).

7.22. As projecções das composições das rochas estudadas em vários diagramas discriminantes (TAS, Na_2O vs. SiO_2 e K_2O vs. SiO_2) localizam-se de um e outro lado, junto às linhas de separação entre os campos sub-alcálico e alcálico, confirmando o carácter transicional destas rochas (Cap.6.1.).

7.23. As projecções das composições no diagrama K_2O vs. Na_2O classificam-nas maioritariamente como sódicas. Destacam-se as amostras BL18, BL21 e BL29 pelo muito maior enriquecimento em Na e ligeiro empobrecimento em K, relativamente às restantes (Cap.6.1.).

7.24. As composições normativas CIPW das amostras estudadas, variando de ligeiramente alcalinas a ligeiramente sobressaturadas, também confirmam o carácter transicional destas rochas (Cap.6.1.).

7.25. O Mg# das amostras do A.Or. varia de 58.81 a 67.43, valores relativamente próximos dos atribuídos a magmas primitivos. Para as amostras do A.Oc. o Mg# varia entre 33.17 e 56.13, indiciando um grau de evolução significativo dos magmas que as produziram (Cap.6.1.).

7.26. Admitindo que exista afinidade genética entre as rochas estudadas, sugerida pela sua proximidade geográfica e cronológica, e pelo quimismo transicional de ambas, poderá atribuir-se significado a “trends” definidos pelas projecções dos teores em elementos maiores versus grau de evolução, representado pelo Mg#. Nestes diagramas, para além da maior homogeneidade composicional das amostras do A.Or. relativamente ao A.Oc., observam-se algumas correlações e alguns comportamentos excepcionais evidenciados geralmente por BL13 e BL29 e, mais moderadamente, por BL18 e BL21 (Cap.6.1.).

7.27. Observa-se correlação negativa de Si e Al e positiva de Fe, Mn e Mg relativamente a Mg# traduzindo o grau de compatibilidade destes elementos com os minerais que vão sucessivamente cristalizando (Cap.6.1.).

7.28. Verifica-se alteração do “trend” de Ca e K para valores de Mg# próximos de 60, indicando mudança nas taxas de consumo destes elementos devida ao início ou fim da cristalização de diferentes minerais (Cap.6.1.).

7.29. A relativa aglomeração das projecções das razões P/K versus Ti/K (elementos que se conservam nas primeiras fases de cristalização fraccionada de líquidos de composição basáltica) não contradiz a hipótese de afinidade genética entre estas rochas. O comportamento anómalo de BL18, BL21 e BL29 pode significar que não existe parentesco genético entre estas rochas e as restantes, ou que sofreram alteração pós-

magmática que lhes tenha alterado a composição, nomeadamente por empobrecimento em K (Cap.6.1.1.).

7.30. As projecções das composições das amostras nos diagramas de Pearce $0.5(\text{Fe}+\text{Mg})/\text{K}$ vs. Si/K e $(2\text{Ca}+3\text{Na})/\text{K}$ vs. Si/K sugerem que estas rochas têm uma origem comum, diferenciando-se entre si por diferentes graus de cristalização fraccionada de plagioclase e clinopiroxena (Cap.6.1.1.).

7.31. Utilizando a equação de Rayleigh para a cristalização fraccionada, a razão Fe/Mg para líquidos primários e o coeficiente de distribuição para a mesma razão de Roeder e Emslie (1970), deduz-se que as rochas menos evoluídas do A.Or. deverão ter sofrido cristalização fraccionada de olivina, antes da instalação, correspondente a uma fracção de 10a 20% do líquido inicial.

7.32. Admitindo que as rochas estudadas provêm da mesma fonte mantélica, a comparação dos teores em elementos compatíveis e incompatíveis (utilizou-se o Ni e o Zr), juntamente com um modelo em que se calcula o teor nesses elementos do líquido resultante da fusão parcial, a diferentes taxas, partindo de uma composição mineralógica razoável do manto, sugere que as rochas mais primitivas da BL resultam de taxas de fusão parcial entre cerca de 3% (BL19) e 10% (BL23). A modelação do efeito da cristalização fraccionada de vários minerais nos teores dos mesmos elementos no líquido residual, a partir de uma composição próxima da das rochas mais primitivas, sugere que as mais evoluídas podem derivar de magmas com a composição das mais primitivas por cristalização fraccionada de olivina e/ou piroxena (Cap.6.2.).

7.33. Os $\text{Mg}\#$ e os teores em Ni e Cr das rochas da BL mostram que mesmo as menos evoluídas não podem ser consideradas primitivas. Os modelos anteriormente referidos sugerem que tenha havido fraccionação de olivina antes da instalação. Os magmas residuais que formaram as rochas do A.Or. eram ainda suficientemente ricos para produzirem a olivina que nelas se observa, para além da plagioclase e clinopiroxena. Os magmas que sofreram cristalização fraccionada mais prolongada nas câmaras magmáticas antes de se instalarem no A.Oc., estariam já demasiado empobrecidos, ou teriam composição demasiado afastada do equilíbrio com a olivina para permitir a respectiva formação, observando-se neles apenas, como minerais principais, plagioclase e clinopiroxena (Cap.6.2.).

7.34. A serem verdadeiras as conclusões anteriores verifica-se que a análise de elementos maiores, nomeadamente a utilização das razões elementares de Pearce, não detecta a diferenciação inicial de olivina, denunciando apenas a diferenciação de

plagioclase e clinopiroxena. Contrariamente, a análise de elementos traço permite identificar as duas fases de diferenciação, o que prova a sua maior sensibilidade a estes processos geológicos. Também o uso da razão Ni/Sc para discriminar entre a diferenciação de olivina e clinopiroxena na fase inicial, ilustra a utilidade das razões entre elementos traço na identificação de efeitos que não são imediatamente aparentes na análise das composições por si só (Cap.6.2.).

7.35. Os perfis de TR das rochas estudadas são relativamente regulares, revelando muito maior enriquecimento para TR leves que para as pesadas (perfis com inclinação negativa), relativamente tanto ao padrão condrítico como, em menor escala, ao PM. A amostra BL19 apresenta o maior enriquecimento para TR leves e o menor para as pesadas (apresenta o perfil mais inclinado) de acordo com uma menor taxa de fusão parcial na origem do magma (Cap.6.2.1.).

7.36. Utilizando o valor das razões La/Yb e Tb/Yb para o manto primitivo (ponto de partida) e as equações que permitem calcular as composições do líquido resultante da fusão parcial a diferentes taxas (2 a 10%) de manto contendo de 0 a 6% de granada, pode construir-se um modelo de variação das razões Tb/Yb vs. La/Yb nas várias condições consideradas. Projectando as razões correspondentes às amostras menos evoluídas sobre esta “grelha”, verifica-se que as rochas ígneas transicionais da BL devem derivar de fusão parcial com taxas entre 2 e 6% de manto contendo cerca de 1% de granada. Esta gama de taxas de fusão parcial concorda com a obtida no Cap.6.2. (Cap.6.2.1.).

7.37. A projecção das razões La/Yb vs. Yb, referenciadas a várias taxas de fusão parcial de várias composições mineralógicas residuais, também sugere múltiplos episódios de fusão parcial com taxas variáveis, uma composição mineralógica da fonte podendo conter uma fracção muito pequena de granada, e a possibilidade de algumas rochas, principalmente do A.Oc., resultarem de evolução magmática por cristalização fraccionada (Cap.6.2.1.).

7.38. Não se observam nos perfis de elementos incompatíveis das amostras estudadas características comuns que apontem inequivocamente para a mesma filiação ou sujeição a qualquer processo que tenha afectado de forma semelhante a composição de todas, materializada por qualquer anomalia comum a todas elas. O andamento geral dos perfis (declive negativo) sugere magmatismo intraplaca com origem dos magmas numa região de manto enriquecido e taxas de fusão parcial baixas (Cap.6.2.2.).

7.39. Os valores das razões isotópicas iniciais ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i são bastante homogêneas (0.7040 a 0.7048), com exceção de BL18, BL21 e BL29 que apresentam valores mais elevados (0.7053 a 0.7070). Estes valores situam-se acima dos valores médios correspondentes a MORB e OIB, mas abaixo dos valores médios para basaltos continentais (Cap.6.3.).

7.40. As razões isotópicas iniciais ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i são muito homogêneas, principalmente para as amostras do A.Oc. Todos os valores são inferiores ao intervalo característico dos MORB e inferiores ao valor médio mas dentro da gama característica dos OIB, e superiores aos valores normais para crosta continental (Cap.6.3.).

7.41. Representando ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i contra 1/Sr, a maioria das amostras definem um “trend” caracterizado pela constância da razão isotópica, independente da concentração em Sr, correspondente a um valor de ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i próximo de 0.7045 que deverá ser o característico da fonte mantélica destes magmas. BL18 por um lado e BL21 e BL29 por outro, apresentam valores mais elevados que sugerem terem sofrido contaminação por incorporação de materiais com diferentes teores em Sr e mais enriquecidos em ^{87}Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.7075$) (Cap.6.3.).

7.42. O comportamento anômalo (relativamente à maioria das amostras) de BL18, BL21 e BL29 também está patente quando se representa $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Rb/Sr. As amostras anômalas, que apresentam os valores mais elevados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são das que têm razões Rb/Sr mais baixas, contrariamente ao que seria de esperar (Cap.6.3.).

7.43. Aplicando as equações para misturas binárias às amostras com razões isotópicas de Sr anômalas (tomadas como produto da mistura) e usando a composição de uma amostra não contaminada (BL16) como um dos componentes da mistura, verifica-se que, se a razão isotópica de Sr do contaminante for o mesmo para as três rochas, a sua razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deverá pertencer ao intervalo 0.707034 a 0.707341 (Cap.6.3.).

7.44. Representando ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)_i vs. ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i verifica-se que a maioria das amostras (excepto BL18, BL21 e BL29 que apresentam valores mais elevados de ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i) se projectam muito próximo do valor calculado para a “bulk earth” e maioritariamente dentro do campo característico dos OIB (Cap.6.3.).

8. BIBLIOGRAFIA

Alguma da informação e dados utilizados neste trabalho, em particular os mais antigos e, por isso, difíceis de aceder directamente, são citados “em segunda mão”. Por exemplo “Middlemost (1975), conforme referidos em Wilson (1989)” ou “Saunders *et al.*, 1988, e Weaver, 1981, retirados de Rollinson, 1993” significam que a informação utilizada foi efectivamente retirada respectivamente de Wilson (1989) e de Rollinson (1993), e apenas estes são referidos na listagem seguinte. A citação completa dos trabalhos originais consta da bibliografia das obras consultadas.

Aires-Barros, L. (1979). Actividade ígnea pós-paleozóica no continente português elementos para uma síntese crítica). Ciências da Terra, Universidade Nova de Lisboa, 5, 175-214.

Allègre, C.J. (2008). Isotope Geology. Cambridge University Press, Cambridge, 512pp.

Alves, T.M., Gawthorpe, R., Hunt, D., Monteiro, J., (2002). Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). Marine and Petroleum Geology, 19, 727-754.

Azerêdo, A.C., Duarte, L., Henriques, M.H., Manuppella, G. (2003). Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. Cadernos de Geologia de Portugal, Instituto Geológico e Mineiro, 43pp.

Baksi, A.K. (2006). Guidelines for assessing the reliability of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ plateau ages: application to ages relevant to hotspot tracks. <http://www.mantleplumes.org>

DePaolo, D.J. (1988). Neodymium Isotope Geochemistry, Na Introduction. Springer-Verlag, Berlin, 187pp.

Dickin, A. (2005). Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press, Cambridge, 492 pp.

Faure, G. (1986). Principles of Isotope Geology. John Wiley & Sons, New York, 589 pp.

Ferreira, M.P. e Macedo, C.R. (1983). Igneous rocks in the diapiric áreas of the western portuguese border: the K-Ar ages and settings of the Upper Jurassic suite. Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra, 96, 159-181.

- Gill, R. (1997).** Modern Analytical Geochemistry. Longman, 329 pp.
- Grange, M., Scharer, U., Comen, G., Girardeau, J.(2008).** First alkaline magmatism during Ibéria – Newfoundland rifting. *Terra Nova*, 20, 494-503.
- Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Callapez, P., Martins, L. (2006).** A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds), *Geologia de Portugal no Contexto da Ibéria*, Universidade de Évora, 317-368.
- Leake, B. (Chairman). (1997).** Nomenclature of Amphiboles: Report os the Subcommittee on Amphiboles of The International Mineralogical Association, Commission of New Minerals and Mineral Names; *The Canadian Mineralogist*, 35, 219-246.
- LeBas, M.J., LeMaitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B. (1986).** A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27, 745-750.
- Leterrier, J., Maury, R., Thonon, P., Girard, D., Marchal, M. (1982).** Clinopyroxene Composition as a Method of Identification of the Magmatic Affinities of Paleo-Volcanic Series. *Earth and Planetary Science Letters*, 59, pp.139-154.
- Martins, L.T. (1991).** Actividade Ígnea Mesozóica em Portugal (Contribuição Petrológica e Geoquímica,). Tese de Doutoramento. Universidade de Lisboa, 418 p.
- Martins, L.T., Madeira, J., Youbi, N., Munhá, J., Mata, J., Kerrich, R. (2008).** Rift-related magmatism of the Central Atlantic magmatic province in Algarve, Southern Portugal. *Lithos*, 101, 102-124.
- Miranda, R., Valadares, V., Terrinha, P., Mata, J., Azevedo, M.R., Gaspar, M., Kullberg, J.C., Ribeiro, C. (2009).** Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. *Cretaceous Research*, 30, 3, 575-586.
- Montenat, C., Guery, F., Jamet, M., Berthou, P. (1988).** Mesozoic evolution of the Lusitanian Basin: comparison with the adjacent margin. In: Boillot, G. Wintwrer,E., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 103, 757-775.
- Morais, J.C. e Neiva, J.M. (1947).** Rochas eruptivas dos domos eruptivos de S. Bartolomeu, Monte Redondo e Pinhal Real, Distrito de Leiria. *Revista da Faculdade de Ciências de Coimbra*, XVI, 5-25.

- Morimoto, N. (Chairman). (1988).** Nomenclature of Pyroxenes, Subcommittee on Pyroxenes, Commission of New Minerals and Mineral Names; American Mineralogist, 73, 1123-1133.
- Palme, H. e O'Neil, H. (2003).** Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. In : Holland, H.D. e Turekian, K.K. (Eds), Treatise on Geochemistry. Elsevier, Vol.2, 1-38.
- Pe-Piper, G. Piper, D., Jansa, L. , deJonge, A. (2007).** Early Cretaceous Opening of The North Atlantic Ocean: Implications of the petrology and tectonic setting of the Fogo Seamounts of SW Grands Banks, Newfoundland. Geological Society of America, 119, 712-724.
- Pinheiro, L., Wilson, R., Pena dos Reis, R., Whitmarsh, R. E Ribeiro, A., (1996).** The Western Iberia Margin: a Geophysical and Geological Overview. In: Whitmarsh, R., Sawyer, D., Klaus, A. E Masson, D. (Eds). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 149, 3-23.
- Rasmussen, E.S., Lomholt, S., Andersen, C., Veibæk, O.V. (1998).** Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal, Tectonophysics, 300, 199-181.
- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Almeida, F.M., Carvalho, D., Monteiro, J.H., (1979).** Introduction à la Géologie Générale du Portugal. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 114 pp.
- Roeder, P.L. e Emslie, R.F.(1970).** Olivine-Liquid Equilibrium. Contributions to Mineralogy and Petrology, 29, 275-289.
- Rollinson, H. (1993).** Using geochemical data : evaluation, presentation, interpretation. Pearson Prentice Hall, Harlow, 352 pp.
- Rosenbaum, G., Lister, G., Duboz, C. (2002).** Relative motions of Africa, Ibéria and Europe during Alpine orogeny. Tectonophysics, 359, 117-129.
- Russel, J.K. e Nicholls, J. (1988).** Analysis of petrologic hypothesis with Pearce element ratios. Contributions to Mineralogy and Petrology, 99, 25-35.
- Schneider, S., Fursich, F., Werner, W., (2008).** Sr-isotope stratigraphy of the Upper Jurassic of central Portugal (Lusitanian Basin) based on oyster shells. International Journal of Earth Sciences, 98, 4, 1949-1970.
- Shaw, D. (2006).** Trace Elements in Magmas: A Theoretical Treatment. Cambridge University Press, Cambridge, 254pp.

- Stapel, G., Cloetingh, S., Pronk, B., (1996).** Quantitative subsidence analysis of the Mesozoic evolution of the Lusitanian Basin (western Iberian margin). *Tectonophysics*, 266, 493-507.
- Teixeira, C. e Gonçalves, F., (1980).** Introdução à Geologia de Portugal. Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, 475pp.
- Uphoff, T., (2005).** Subsalt (pré-Jurassic) exploration play in the northern Lusitanian Basin of Portugal. *AAPG Bulletin*, 86,6, 699-714.
- Wilson, M. (1989).** Igneous Petrogenesis a global tectonic approach. Chapman & Hall, London, 466pp.
- Wilson, R.C.L. (1988).** Mesozoic development of the Lusitanian Basin, Portugal. *Rev. Soc. Geol. España*, I,3-4, 393-406.
- Wilson, R.C.L., Hiscott, R.N., Willis, M.G., Gradstein, F.M. (1989).** The Lusitanian Basin of West-Central Portugal: Mesozoic and Tertiary Tectonic, Stratigraphic and Subsidence History, in Tanard, A.j., Balkwill, H.R. (eds); *Extensional Tectonics and Stratigraphy of the North Atlantic margins*. AAPG Memoir 46, 341-361.
- Winter, J. D. (2001).** An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall, New Jersey, 697pp.
- Zbyszewski, G. e Andrade, M.M. (1956).** Rochas eruptivas do vale tifónico das Caldas da Rainha. *Congr. Luso-Espanhol Progr. Das Ciências*, Coimbra, 23, 7-22.
- Zbyszewski, G. (1959).** Étude structurale de l'aire typhonique de Caldas da Rainha. *Mem. Soc. Geol. Portugal*, 189pp.

9. ANEXOS

Nesta parte acessória do trabalho procurou reunir-se a totalidade dos dados de partida utilizados (resultados), bem como informação acerca dos processos usados na sua obtenção, desde breves indicações acerca dos fundamentos teóricos dos métodos e equipamentos, e descrição detalhada dos procedimentos seguidos.

Pretende-se assim, por um lado fornecer todos os dados de partida a quem eventualmente necessite tratá-los de outro modo e/ou para outros fins, e por outro lado disponibilizar um “guia” sumário para as tarefas necessárias à realização de um trabalho deste tipo.

9.1. ANÁLISES QUÍMICAS DE ROCHA TOTAL

9.1.1. Preparação das amostras e métodos analíticos

As amostras recolhidas nos vários afloramentos foram fragmentadas, primeiro com prensa hidráulica, depois com martelo, de forma a obter pedaços com dimensão adequada aos procedimentos posteriores. Os fragmentos destinados à pulverização foram primeiro triturados no moinho de maxilas (Fig.9.1.1.1.) e depois pulverizados por agitação durante 15 minutos na panela de ágata (Fig.9.1.1.2.).



Fig.9.1.1.1. Moinho de maxilas



Fig.9.1.1.2. Panela de ágata

O pó obtido de cada amostra foi então quarteado e recolhido em tubos devidamente rotulados. Após preparação de cada amostra, todo o equipamento utilizado e espaço envolvente foi cuidadosamente aspirado e todas as superfícies limpas com álcool, para evitar contaminação entre amostras.

As análises químicas foram realizadas no ACTLABS (Canadá) utilizando as técnicas FUS-ICP, FUS-MS e TD-MS. A primeira parte destes acrónimos refere-se ao processo usado para digestão da rocha, isto é, para destruir a estrutura cristalina dos minerais e obter sais solúveis dos elementos constituintes. Assim, o prefixo FUS refere-se a fusão da rocha pulverizada juntamente com um fluxo (metaborato de lítio e tetraborato de lítio) num forno de indução, sendo o líquido resultante misturado com uma solução de HNO_3 a 5% e agitado até à dissolução completa. O prefixo TD significa digestão ácida total utilizando sucessivamente diferentes ácidos inorgânicos e calor (primeiro HF, depois uma mistura de HNO_3 e HClO_3 , e finalmente HCl, sendo o líquido evaporado entre cada fase).

A segunda parte do acrónimo refere-se ao método de determinação da quantidade presente de cada elemento. ICP são as iniciais de “inductively coupled plasma” e designam um método em que a amostra (líquida ou gasosa) é injectada juntamente com árgon parcialmente ionizado num “queimador” onde a amostra é aquecida e ionizada por correntes eléctricas (electrões e iões de Ar em movimento) induzidas por um campo magnético exterior de radiofrequência), sendo a radiação emitida pelos elementos constituintes da amostra medida por espectrometria óptica. MS refere-se a espectrometria de massa como método de medição das quantidades de cada elemento presentes na amostra, previamente ionizada (muitas vezes por ICP) e injectada num espectrómetro de massa de grande amplitude e baixa resolução, capaz de discriminar simultaneamente um número considerável de elementos. Os fundamentos da espectrometria de massa constam do anexo 9.4.4., bem como uma breve descrição das partes componentes do espectrómetro e respectivo funcionamento.

9.1.2. Resultados das análises

ANÁLISES QUÍMICAS ELEMENTARES DE ROCHA TOTAL											
Amostra	Método	Alinhamento Oriental									
Ref.	analítico	BL-01	BL-03	BL-04	BL-05	BL-06	BL-07	BL-08	BL-19	BL-23	BL-24
SiO₂ (%)	FUS-ICP	47.47	46.94	45.69	46.51	47.95	49.38	49.94	43.99	46.21	45.92
Al₂O₃	FUS-ICP	14.12	14.27	14.02	14.07	14.29	14.62	14.99	13.90	14.03	14.71
Fe₂O₃(T)	FUS-ICP	11.98	11.73	11.85	11.54	11.49	11.95	11.33	12.35	12.15	12.17
MnO	FUS-ICP	0.176	0.187	0.212	0.183	0.187	0.187	0.175	0.176	0.166	0.186
MgO	FUS-ICP	9.63	9.76	10.34	10.22	8.39	8.73	6.92	9.94	10.06	8.81
CaO	FUS-ICP	8.13	8.44	8.94	8.35	8.40	8.80	9.14	8.77	9.27	10.02
Na₂O	FUS-ICP	2.82	2.84	2.52	2.56	2.49	2.66	2.70	2.85	2.67	3.03
K₂O	FUS-ICP	1.31	1.22	1.66	1.25	1.06	1.02	0.96	1.27	1.19	1.32
TiO₂	FUS-ICP	1.925	1.927	1.993	1.882	1.893	1.938	1.897	2.370	2.052	2.240
P₂O₅	FUS-ICP	0.34	0.31	0.35	0.30	0.27	0.28	0.27	0.49	0.34	0.39
P.R.	FUS-ICP	1.71	1.10	1.25	1.75	2.00	1.38	1.10	1.78	0.80	0.92
Total	FUS-ICP	99.60	98.74	98.84	98.60	98.42	100.90	99.42	97.88	98.94	99.70
Sc (ppm)	FUS-ICP	23	25	25	23	24	24	23	21	25	26
V	FUS-ICP	229	239	241	223	225	224	224	246	254	256
Cr	FUS-MS	290	370	410	390	330	350	230	290	310	300
Co	FUS-MS	44	53	54	53	45	49	34	50	43	48
Ni	TD-ICP	193	200	208	214	134	138	77	195	197	165
Cu	TD-ICP	47	48	51	44	39	34	26	34	41	44
Zn	TD-ICP	81	81	114	80	83	80	82	88	76	78
S	TD-ICP	430	430	420	340	100	260	360	180	410	530
Rb	FUS-MS	36	32	48	30	27	26	24	29	29	32
Sr	FUS-ICP	406	354	440	459	296	318	344	638	438	450
Y	FUS-MS	23.3	23	24.1	22.3	22	23.4	23.9	23.3	23.4	24
Zr	FUS-MS	143	158	172	146	134	144	105	196	94	159
Nb	FUS-MS	21.8	21.8	24.8	21.5	16.3	17.2	15.7	31.5	20.5	25.4
Cs	FUS-MS	4.1	4.2	5.3	1.3	1.5	0.6	0.7	4.2	5.7	6.0
Ba	FUS-ICP	281	377	266	275	220	215	234	472	263	242
La	FUS-MS	25.0	21.5	22.9	21.4	16.7	17.8	20.7	28.0	23.8	21.3
Ce	FUS-MS	50.1	46.2	49.4	46.1	36.9	39.0	42.0	60.5	48.3	46.5
Pr	FUS-MS	5.55	5.68	6.18	5.77	4.71	5.00	4.75	7.19	5.58	5.97
Nd	FUS-MS	22.8	21.7	24.1	22.1	18.7	20.1	19.7	26.9	22.3	23.4
Sm	FUS-MS	5.30	5.01	5.46	5.16	4.44	4.87	4.94	5.99	5.43	5.42
Eu	FUS-MS	1.76	1.65	1.77	1.65	1.58	1.63	1.67	1.90	1.83	1.84
Gd	FUS-MS	5.51	5.33	5.55	5.12	4.94	5.14	5.36	5.41	5.64	5.54
Tb	FUS-MS	0.83	0.78	0.82	0.78	0.76	0.79	0.84	0.90	0.84	0.84
Dy	FUS-MS	4.6	4.3	4.5	4.29	4.19	4.36	4.63	4.96	4.58	4.65
Ho	FUS-MS	0.88	0.85	0.89	0.83	0.81	0.87	0.90	0.86	0.87	0.90
Er	FUS-MS	2.49	2.45	2.58	2.36	2.30	2.50	2.53	2.17	2.43	2.50
Tm	FUS-MS	0.345	0.342	0.355	0.322	0.320	0.341	0.346	0.285	0.329	0.343
Yb	FUS-MS	1.98	2.00	2.13	1.89	1.90	1.98	2.00	1.68	1.94	1.99
Lu	FUS-MS	0.277	0.276	0.291	0.265	0.264	0.271	0.289	0.231	0.263	0.269
Hf	FUS-MS	3.6	3.8	4.0	3.7	3.3	3.6	2.9	4.2	2.5	3.9
Ta	FUS-MS	1.75	1.67	1.93	1.70	1.25	1.35	1.32	2.43	1.75	1.98
Tl	FUS-MS	0.35	0.44	0.49	0.13	0.23	0.27	0.06	0.06	0.11	0.19
Th	FUS-MS	3.76	3.28	3.57	3.44	2.64	2.75	2.94	4.07	2.79	2.89
U	FUS-MS	0.95	0.86	0.94	0.87	0.69	0.73	0.77	1.14	0.79	0.86
Mg#		65.27	66.04	67.10	67.43	63.06	63.07	58.81	65.29	65.93	62.86

ANÁLISES QUÍMICAS ELEMENTARES DE ROCHA TOTAL											
Amostra	Método	Alinhamento Ocidental									
Ref.	analítico	BL-13	BL-14	BL-15	BL-16	BL-18	BL-21	BL-29			
SiO₂ (%)	FUS-ICP	50.20	50.26	50.46	52.10	45.37	47.57	51.80			
Al₂O₃	FUS-ICP	13.85	16.51	15.36	15.49	15.84	16.28	15.35			
Fe₂O₃(T)	FUS-ICP	13.43	10.50	10.50	11.07	11.40	9.58	11.44			
MnO	FUS-ICP	0.167	0.133	0.187	0.162	0.061	0.134	0.081			
MgO	FUS-ICP	3.90	5.13	5.34	4.39	5.36	5.12	2.18			
CaO	FUS-ICP	7.74	9.80	9.05	8.61	9.40	10.50	8.07			
Na₂O	FUS-ICP	2.70	3.23	2.85	3.25	4.68	3.59	5.66			
K₂O	FUS-ICP	1.77	1.07	1.00	1.44	0.75	0.71	0.54			
TiO₂	FUS-ICP	3.102	1.945	1.977	2.231	2.305	2.149	2.128			
P₂O₅	FUS-ICP	0.31	0.23	0.26	0.30	0.38	0.26	0.66			
P.R.	FUS-ICP	1.25	1.52	1.74	1.59	3.40	2.47	1.11			
Total	FUS-ICP	98.41	100.30	98.72	100.60	98.96	98.35	99.02			
Sc (ppm)	FUS-ICP	24	23	23	23	25	25	13			
V	FUS-ICP	321	234	213	232	263	241	129			
Cr	FUS-MS	< 20	130	240	70	120	310	< 20			
Co	FUS-MS	28	27	31	25	26	30	22			
Ni	TD-ICP	8	100	30	13	40	36	2			
Cu	TD-ICP	12	12	3	13	5	4	14			
Zn	TD-ICP	84	59	39	70	21	38	41			
S	TD-ICP	110	1440	1100	1170	2560	220	50			
Rb	FUS-MS	60	36	28	37	30	21	10			
Sr	FUS-ICP	300	342	311	300	411	527	421			
Y	FUS-MS	30.9	20	24.7	27.8	25	20.6	41.4			
Zr	FUS-MS	137	100	124	146	162	122	293			
Nb	FUS-MS	18.8	12	15.2	16.7	23.6	14.4	40.6			
Cs	FUS-MS	3.3	2.6	2.9	2.4	139.0	3.7	0.6			
Ba	FUS-ICP	258	169	210	257	226	148	366			
La	FUS-MS	24.3	15.0	18.6	23.5	28.3	14.3	29.2			
Ce	FUS-MS	49.0	31.0	39.8	46.7	55.0	32.6	68.7			
Pr	FUS-MS	5.60	3.63	4.81	5.31	6.18	4.25	9.15			
Nd	FUS-MS	23.9	15.6	19.4	23.0	24.8	17.6	36.5			
Sm	FUS-MS	6.16	4.08	4.69	5.82	5.87	4.44	8.95			
Eu	FUS-MS	2.00	1.54	1.56	1.95	1.94	1.65	2.85			
Gd	FUS-MS	6.92	4.58	5.08	6.45	5.98	4.89	9.34			
Tb	FUS-MS	1.07	0.72	0.90	0.99	0.89	0.72	1.41			
Dy	FUS-MS	5.98	4.05	5.26	5.49	4.83	4.01	7.78			
Ho	FUS-MS	1.15	0.76	0.95	1.03	0.91	0.77	1.54			
Er	FUS-MS	3.14	2.10	2.50	2.83	2.51	2.13	4.43			
Tm	FUS-MS	0.417	0.288	0.342	0.380	0.333	0.281	0.610			
Yb	FUS-MS	2.46	1.65	1.97	2.26	1.96	1.65	3.53			
Lu	FUS-MS	0.343	0.221	0.273	0.316	0.272	0.230	0.486			
Hf	FUS-MS	3.7	2.6	3.3	3.9	4.0	3.2	7.0			
Ta	FUS-MS	1.56	0.98	1.23	1.37	2.01	1.14	3.32			
Tl	FUS-MS	0.13	0.33	0.10	0.10	0.22	0.36	0.12			
Th	FUS-MS	3.83	2.43	2.79	3.84	3.56	2.22	6.29			
U	FUS-MS	0.82	0.54	0.73	0.85	1.19	0.49	1.24			
Mg#		40.43	53.32	56.13	49.94	54.19	55.54	33.17			

9.1.3. Normas CIPW

	Amost	Quartzo	Plagiocl	Ortose	Nefelina	Diópsid.	Hiperst.	Olivina	Ilmenite	Magnet.	Apatite	Total
A.Or.	BL01	0.00	45.86	7.74	0.00	13.01	5.96	16.44	3.67	3.48	0.79	96.95
	BL03	0.00	46.62	7.21	0.00	13.93	2.48	18.67	3.67	3.41	0.72	96.71
	BL04	0.00	40.10	9.81	1.77	16.14	0.00	20.78	3.78	3.44	0.81	96.63
	BL05	0.00	44.87	7.39	0.00	13.10	5.45	17.52	3.57	3.35	0.70	95.95
	BL06	0.00	45.75	6.26	0.00	12.33	18.77	4.84	3.59	3.33	0.63	95.50
	BL07	0.00	47.45	6.03	0.00	13.68	17.28	6.38	3.68	3.47	0.65	98.62
	BL08	0.54	48.79	5.67	0.00	14.35	20.55	0.00	3.61	3.29	0.63	97.43
	BL19	0.00	39.69	7.51	3.15	15.26	0.00	20.30	4.50	3.58	1.14	95.13
	BL23	0.00	44.25	7.03	0.61	16.93	0.00	20.15	3.89	3.52	0.79	97.17
	BL24	0.00	40.66	7.80	4.13	19.84	0.00	16.71	4.25	3.52	0.90	97.81
A.Oc.	BL13	4.75	43.29	10.46	0.00	13.22	13.87	0.00	5.89	3.90	0.72	96.10
	BL14	0.00	54.72	6.32	0.00	16.14	12.05	1.46	3.70	3.04	0.53	97.96
	BL15	4.10	50.28	5.91	0.00	13.79	13.24	0.00	3.76	4.57	0.60	96.25
	BL16	4.24	50.92	8.51	0.00	14.11	10.73	0.00	4.24	4.81	0.70	98.26
	BL18	0.00	44.99	4.43	7.91	19.55	0.00	7.64	4.39	4.96	0.88	94.75
	BL21	0.00	54.91	4.20	0.91	19.69	0.00	7.96	4.08	2.78	0.60	95.13
	BL29	0.08	62.78	3.19	0.00	17.26	2.48	0.00	4.05	5.80	1.53	97.17

9.2. PREPARAÇÃO DE LÂMINAS DELGADAS

9.2.1. Preparação de Lâminas Delgadas para Microscopia Óptica

O primeiro passo na preparação de lâminas delgadas é a obtenção de amostras de rocha o mais fresca possível e com dimensão adequada ao corte de taliscas com a serra de disco diamantado. Quando as amostras são demasiado grandes podem ser fragmentadas na prensa hidráulica ou com marreta.

Após selecção da parte da rocha que se pretende observar em lâmina delgada, cortam-se na serra de disco (Fig.9.2.1.1.) prismas com dimensão aproximada $32 \times 22 \times 25$ mm (comp. \times larg. \times esp.), sendo a talisca referenciada na face oposta à escolhida para observação.

As faces que se pretende observar são primeiro rectificadas manualmente sobre disco diamantado de 65 μ m para remoção dos riscos resultantes do corte na serra (utilizando movimentos elípticos da talisca sobre o disco, tendo o cuidado de percorrer toda a área do disco, interior e exterior), e depois polidas mecanicamente num disco diamantado 600 mesh, em grupos de seis taliscas montadas em suporte próprio e carregadas com um peso adequado. Esta última operação dura cerca de 20 minutos (Fig.9.2.1.2.).

As taliscas são posteriormente lavadas em água corrente com um pincel, secas com ar comprimido e limpas com acetona, sendo depois coladas às lâminas de vidro previamente marcadas com as referências das taliscas, com cola adequada. Os dois componentes, cola e endurecedor, são misturados e aplicados à superfície da talisca a colar, colocando-se depois a lâmina de vidro, progressivamente de um bordo para outro de modo a expulsar todo o ar que tenha eventualmente ficado retido. Os conjuntos são então colocados num suporte próprio, aquecido, sob a pressão de molas e onde a cola fica a secar durante 24 horas (Fig.9.2.1.3.). Finalmente, os excessos de cola são removidos por raspagem.

A operação seguinte consiste no corte das taliscas de forma a ficar apenas uma lâmina de rocha com espessura próxima da final, colada à lâmina de vidro. Esta operação é feita em grupos de seis lâminas que são fixadas por vácuo num braço móvel de uma serra de disco de precisão (a limpeza de todos os excessos de cola destina-se a assegurar que o vácuo possa ser estabelecido e mantido entre a lâmina de vidro e a superfície do suporte). O peso do braço assegura então o progresso regular do corte (Fig.9.2.1.4.).



Fig.9.2.1.1. Corte da amostra na serra de disco para obtenção da talisca



Fig.9.2.1.2. Rectificação da face da talisca a colar na lâmina de vidro

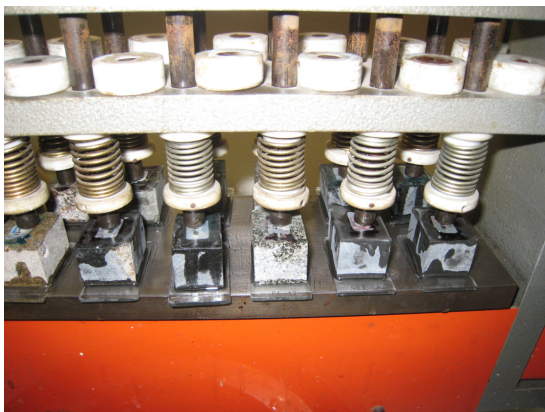


Fig.9.2.1.3. Colagem das taliscas à lâmina



Fig.9.2.1.4. Serra de precisão

As lâminas são então cuidadosamente lavadas em água corrente com um pincel, seguindo-se o desbaste final e polimento das faces recém cortadas. É uma operação mecânica com disco diamantado 600 mesh, sendo as lâminas fixadas por vácuo em suporte próprio, também em grupos de seis (Fig.9.2.1.5). O processo (Fig.9.2.1.6.) demora cerca de 20 minutos e deve assegurar-se durante esse período que o suporte porta lâminas vai rodando (auxilia-se manualmente a rotação quando necessário) para se obter espessura uniforme, e que o vácuo é mantido (sem o que as lâminas se soltariam). Quando o polimento está completo o suporte porta lâminas roda livre e regularmente sem auxílio. Se tal não acontece ao fim de 20 minutos prolonga-se a operação mais um ou dois minutos. As lâminas são então cuidadosamente lavadas em água corrente com pincel para remover todo o pó residual do polimento, e são medidas com micrómetro. Se estão demasiado espessas retoma-se o desbaste e polimento por mais alguns minutos.

Caso contrário, têm espessura próxima de 30 μm e são limpas com acetona depois do que a lâmina de rocha recebe duas gotas de bálsamo do Canadá e depois a lamela, tendo o cuidado de expulsar (ou pelo menos deslocar para a periferia) todas as bolhas de ar e são deixadas a secar sobre placa aquecida.

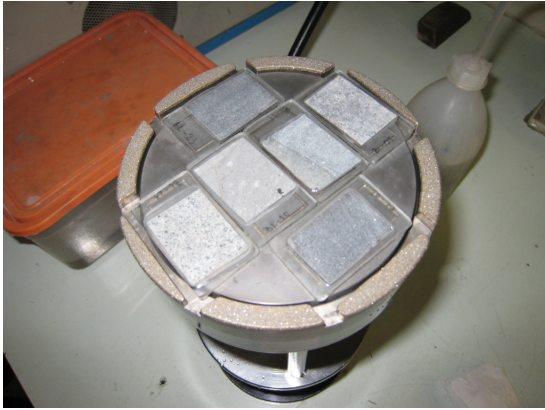


Fig.9.2.1.5. Porta lâminas de vácuo para polimento das lâminas

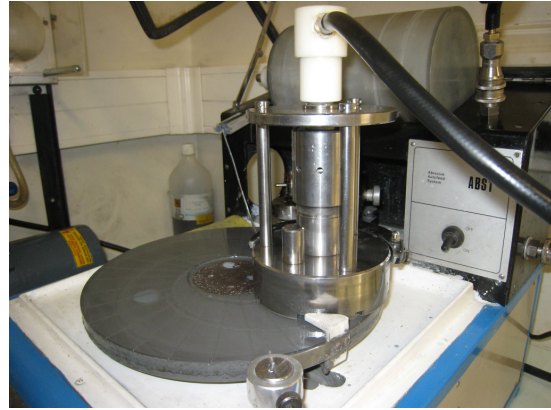


Fig.9.2.1.6. Polimento das lâminas

Depois de cada operação de desbaste e polimento, o suporte porta-lâminas é cuidadosamente lavado e limpo, e mantido numa tina ultrassónica durante 3 minutos para remoção de todos os resíduos .

9.2.2. Preparação de Lâminas Delgadas Polidas para Microsonda Electrónica



Fig.9.2.2.1. Máquina para polimento final com pano e pasta de diamante

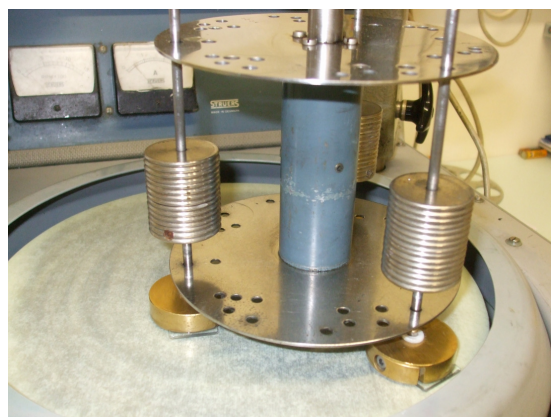


Fig.9.2.2.2. Pormenor da montagem

O processo de preparação de lâminas delgadas polidas é em tudo análogo ao descrito

anteriormente para lâminas destinadas a observação com microscópio petrográfico de luz transmitida, excepto no que diz respeito à colagem da lamela com bálsamo do Canadá. Na maior parte das vezes utilizam-se as próprias taliscas correspondentes a lâminas cuja observação em luz transmitida levantou dúvidas a esclarecer ou hipóteses a confirmar com análise composicional dos minerais.

Assim, uma vez obtidas as lâminas delgadas de rocha coladas à lâmina de vidro e desbastadas e polidas até à espessura de 30 μm com o disco diamantado de 600 mesh, passa-se à fase de polimento em equipamento próprio (Fig.9.2.2.1), utilizando sucessivos panos montados em discos e pasta de diamante de calibre cada vez mais fino (15 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm). Cada operação dura 20 minutos para um grupo de 3 lâminas fixas por um parafuso em suportes próprios e pressionadas contra o pano de polimento em rotação por pesos (Fig.9.2.2.2.). Durante a operação é preciso assegurar que o pano de polimento se mantém húmido, nem de mais (as lâminas escorregam sobre o pano) nem de menos (o atrito é demasiado e pode danificar o pano).

Após cada fase de polimento as lâminas são lavadas em água corrente com pincel, limpas, e o progresso da operação (o polimento progride da periferia para o interior) é observado ao microscópio de luz reflectida.

9.3. MICROSSONDA ELECTRÓNICA

9.3.1. Fundamentos do método

9.3.1.1. Princípios de funcionamento e aplicações

A microsonda electrónica é um equipamento que permite determinar a composição química de um pequeno volume, quase pontual, de uma amostra, utilizando a interacção de um feixe de electrões acelerados com o material a analisar. O feixe electrónico é focado no ponto escolhido da superfície polida da amostra por um conjunto de lentes electromagnéticas e a interacção dos electrões do feixe com o pequeníssimo volume do material onde incide vai produzir raios X com comprimentos de onda característicos dos átomos dos elementos excitados.

Para investigar a presença de determinado elemento no volume analisado procura detectar-se radiação X de um comprimento de onda característico desse elemento, e a intensidade da radiação será proporcional à concentração do elemento. Esta técnica analítica é sensível e tem uma elevada resolução espacial. Adicionalmente, a microsonda electrónica pode funcionar como um microscópio electrónico de varrimento permitindo obter imagens altamente ampliadas da superfície da amostra.

Esta técnica, que permite a detecção de todos os elementos excepto H, He e Li, utiliza a energia dos electrões do feixe incidente para ionizar átomos no volume analisado, retirando-lhes electrões dos orbitais mais internos, ligados ao núcleo com maior energia. A radiação emitida quando electrões de orbitais mais externos “saltam” para preencher as lacunas resultantes é da gama dos raios X, correspondendo exactamente à diferença entre as energias dos orbitais inicial e final, que é característica de cada elemento químico.

Uma microsonda electrónica típica tem os componentes representados no esquema seguinte. O feixe electrónico é produzido por um canhão de electrões constituído por um fio de tungsténio dobrado em V e aquecido electricamente a uma temperatura de cerca de 2700 K (que emite electrões pelo vértice do V) situado no topo da coluna electrónica.

Os electrões assim produzidos são acelerados por um campo eléctrico regulável de 5 a 30 KV, e focados no ponto desejado da amostra por um conjunto de lentes electromagnéticas que podem colimar o feixe até um diâmetro de 0,1 mm. O volume da

área de interacção de um feixe tão fino com a amostra é tipicamente de 1 a 9 mm³, o que permite a obtenção de composições muito localizadas.

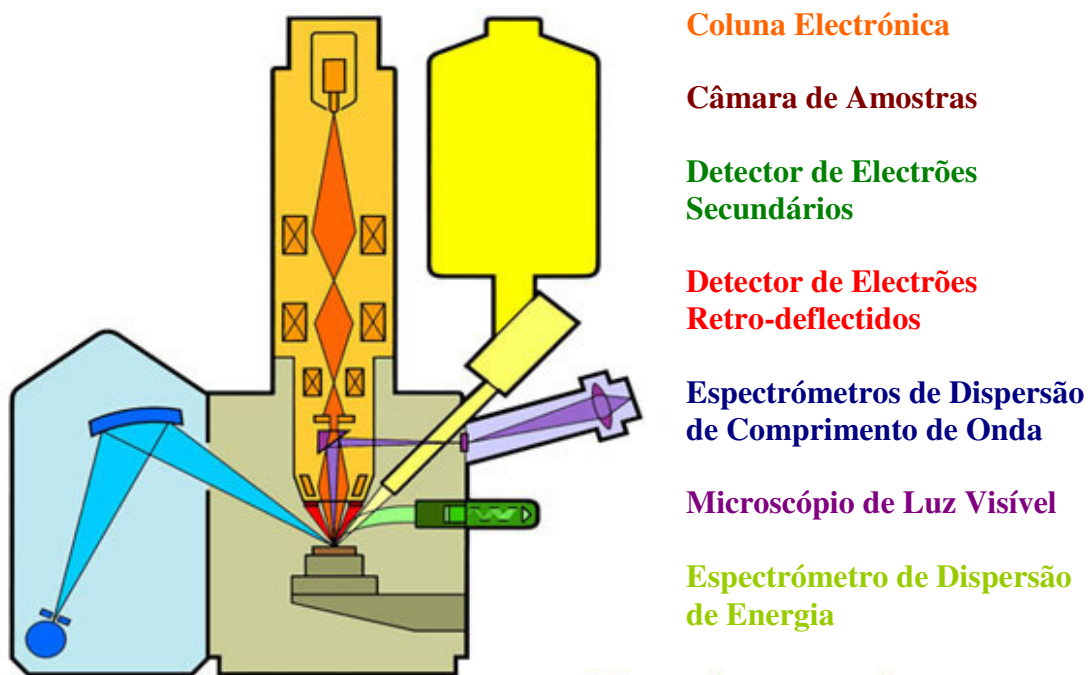


Fig.9.3.1.1. Diagrama de blocos de uma microsonda electrónica (adaptado do “site” http://probelab.geo.umn.edu/electron_microprobe.html da University of Minnesota)

O processo de ionização de camada interna, que gera os raios X característicos, produz electrões secundários, de baixa energia. Os que são libertados muito próximo da superfície da amostra podem escapar dela e, por isso, representam bem a topografia da superfície. A detecção destes electrões secundários permite assim a obtenção de imagens da superfície pela técnica da microscopia electrónica de varrimento.

Uma percentagem dos electrões do feixe incidente são como que “reflectidos” (“backscattered”) e podem ser detectados quando reemergem da superfície. A energia destes electrões é controlada pelo número atómico dos átomos presentes no volume de interacção. Em elementos pesados muitos electrões são reflectidos de forma quase elástica, retendo praticamente toda a sua energia. Em elementos mais leves as trajectórias dos electrões reenviados para trás apresentam pequenas deflexões e sofrem várias colisões que lhes retiram energia, antes de reemergirem. Este efeito é usado para produzir imagens chamadas “backscattered electron images” (BSE images) que também dão alguma informação composicional qualitativa. A intensidade da radiação BSE é, em primeira aproximação, função da composição química (quanto mais brilhante é uma

área, maior o número atómico médio dos átomos presentes nessa área relativamente aos presentes nas áreas adjacentes).

Os raios X característicos podem ser descritos como partículas (fótons) ou ondas electromagnéticas e podem ser detectados respectivamente pela sua energia ou pelo seu comprimento de onda. As microsondas electrónicas estão equipadas com um espectrómetro de dispersão de energia (“energy-dispersive spectrometre” – EDS) que detecta e mede electronicamente a energia dos fótons, e com vários espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (“wavelength-dispersive spectrometre” – WDS), que usam a dispersão para separar os raios X dos vários comprimentos de onda. Nos espectrómetros de dispersão de comprimento de onda é um cristal que dispersa os raios X e, regulando as posições relativas da amostra, cristal e detector, orienta-se a rede cristalina do cristal de forma a deflectir para o detector apenas um comprimento de onda particular de entre os existentes no feixe incidente. Assim orientado o espectrómetro WD está “sintonizado” para um comprimento de onda específico de cada vez.

O espectrómetro de dispersão de energia utiliza-se para análises qualitativas rápidas dos elementos maiores presentes numa amostra e das suas concentrações relativas aproximadas, não sendo suficientemente sensível para discriminar elementos menores ou traço. Os espectrómetros de dispersão de comprimento de onda são mais precisos permitindo a detecção de elementos presentes em concentrações mínimas variando entre 300 e 30 ppm, dependendo da amostra. O “mapeamento” de elementos traço é virtualmente impossível.

A análise quantitativa usa um método comparativo que passa pela medição da radiação X característica nas mesmas condições de operação, na amostra e num padrão bem conhecido. A resolução espacial de uma análise química é função da composição (em materiais de elevado número atómico a dispersão é menor que em materiais leves) e da tensão de aceleração (quanto maior for esta, maior o volume de interação).

9.3.1.2. Preparação prévia das lâminas

A microsonda electrónica é um equipamento para análises pontuais, não para estudo geral das amostras. É um equipamento dispendioso, que importa rentabilizar, pelo que o trabalho a fazer tem que ser previamente planeado ao detalhe, de forma a poder ser realizado o mais rápida e eficientemente possível.

Esta preparação prévia passa pela observação das lâminas delgadas polidas (cuja

produção é descrita no Anexo 9.2.2.) em microscópio petrográfico de luz transmitida, referenciando sobre a lâmina (contornando com caneta de acetato) e localizando num esquema anexo ou sobre uma fotografia, os minerais que se pretende analisar e a quantidade de análises (uma só, ou várias espaçadas entre o núcleo e o bordo quando se pretende avaliar as variações composicionais durante a cristalização, ou orlas de reacção).

A técnica de aquisição exige que as lâminas apresentem condutividade eléctrica. Isto consegue-se recobrimo-as com uma camada de cerca de 30 nm de carbono, num evaporador em que partículas, provenientes de um filamento de carbono aquecido ao rubro, são aceleradas por um campo eléctrico contra a superfície da lâmina, em atmosfera muito rarefeita (Fig.9.3.1.2.1.).

As lâminas (conjunto de três) são então montadas em suporte próprio (Fig.9.3.1.2.2.), ligadas electricamente a este com fita de carbono e colocadas na câmara de amostras da microsonda (Fig.9.3.1.2.3.). Previamente faz-se um esquema com a distribuição e orientação das lâminas n.o suporte e posição aproximada dos pontos a analisar, para facilitar a localização dos minerais a estudar.



Fig.9.3.1.2.1. Metalização das lâminas



Fig.9.3.1.2.2. Montagem no porta-lâminas

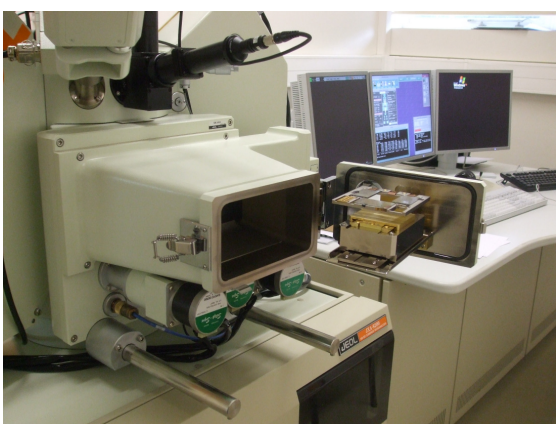


Fig.9.3.1.2.3. Introdução das amostras na câmara

9.3.2. Resultados das análises com microsonda electrónica

9.3.2.A. – Análises químicas de olivinas

Amostra	BL04									
Ref.	1OL1N1	1OL1N2	1OL1B1	1OL1B2	1OL2N1	1OL2N2	2OL1N1	2OL1N2	4OL1Z1	4OL1Z2
SiO ₂	36.941	37.388	35.505	35.759	36.924	36.374	37.316	37.752	37.234	37.845
TiO ₂	0.000	0.000	0.018	0.023	0.019	0.031	0.032	0.057	0.027	0.000
Al ₂ O ₃	0.049	0.036	0.000	0.000	0.048	0.045	0.049	0.055	0.050	0.029
Cr ₂ O ₃	0.103	0.074	0.086	0.121	0.169	0.074	0.107	0.147	0.119	0.083
FeO	19.615	19.590	29.631	27.402	20.824	23.531	17.744	17.102	18.527	15.624
MnO	0.256	0.207	0.491	0.447	0.236	0.275	0.167	0.194	0.231	0.174
MgO	42.247	42.322	33.120	35.102	41.044	38.504	43.723	44.668	43.224	46.048
NiO	0.116	0.118	0.109	0.112	0.223	0.058	0.122	0.132	0.164	0.225
CaO	0.304	0.310	0.359	0.308	0.210	0.247	0.271	0.255	0.256	0.237
TOTAL	99.631	100.045	99.319	99.274	99.697	99.139	99.531	100.362	99.832	100.265
Número de iões na base de 4 oxigénios										
Si	0.961	0.967	0.974	0.970	0.964	0.968	0.962	0.962	0.961	0.959
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
Al	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001
Cr	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002
Fe(ii)	0.427	0.424	0.680	0.622	0.455	0.524	0.383	0.364	0.400	0.331
Mn	0.006	0.005	0.011	0.010	0.005	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004
Mg	1.638	1.632	1.355	1.420	1.598	1.527	1.680	1.696	1.663	1.739
Ni	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.001	0.003	0.003	0.003	0.005
Ca	0.008	0.009	0.011	0.009	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006
TOTAL	3.046	3.040	3.035	3.037	3.039	3.037	3.043	3.042	3.044	3.046
Fo	79.12	79.21	66.22	69.20	77.65	74.25	81.31	82.15	80.42	83.86
Fa	20.60	20.57	33.23	30.30	22.10	25.45	18.51	17.64	19.33	15.96

Amostra	BL04								BL07	
Ref.	4OL1Z3	4OL1Z4	4OL1Z5	4OL1Z6	5OL1N	5OL1B	5OL2	5OL3	3OL1N	4OL1N
SiO ₂	37.697	37.751	37.122	37.078	35.923	35.545	35.803	35.697	36.166	37.188
TiO ₂	0.016	0.010	0.026	0.034	0.034	0.041	0.050	0.007	0.012	0.018
Al ₂ O ₃	0.044	0.042	0.060	0.020	0.022	0.013	0.033	0.020	0.039	0.036
Cr ₂ O ₃	0.092	0.086	0.106	0.106	0.063	0.050	0.102	0.071	0.121	0.161
FeO	14.917	16.445	18.202	20.799	26.464	28.043	26.887	29.121	21.768	16.494
MnO	0.173	0.206	0.221	0.305	0.329	0.449	0.376	0.477	0.265	0.181
MgO	46.174	44.926	43.236	41.019	36.038	34.479	35.764	33.731	40.355	44.746
NiO	0.236	0.192	0.165	0.133	0.062	0.084	0.106	0.073	0.148	0.208
CaO	0.240	0.270	0.300	0.332	0.303	0.306	0.308	0.357	0.257	0.252
TOTAL	99.589	99.928	99.438	99.826	99.238	99.010	99.429	99.554	99.131	99.284
Número de iões na base de 4 oxigénios										
Si	0.959	0.963	0.961	0.968	0.970	0.970	0.967	0.974	0.956	0.957
Ti	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Al	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Cr	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003
Fe(ii)	0.317	0.351	0.394	0.454	0.597	0.640	0.607	0.664	0.481	0.355
Mn	0.004	0.004	0.005	0.007	0.008	0.010	0.009	0.011	0.006	0.004
Mg	1.751	1.709	1.669	1.596	1.450	1.403	1.440	1.372	1.591	1.716
Ni	0.005	0.004	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004
Ca	0.007	0.007	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.007	0.007
TOTAL	3.046	3.042	3.045	3.040	3.037	3.037	3.039	3.035	3.049	3.048
Fo	84.51	82.79	80.71	77.60	70.57	68.33	70.05	67.01	76.55	82.71
Fa	15.31	17.00	19.06	22.07	29.07	31.17	29.54	32.45	23.16	17.10

Amostra	BL19									
Ref.	1OL1N	1OL1B	2OL1N	2OL1B	3OL1N	3OL1B	3OL2N	3OL2B	4OL1	4OL1
SiO ₂	38.365	37.714	38.179	37.688	38.210	38.173	37.971	37.569	37.625	37.898
TiO ₂	0.000	0.005	0.051	0.053	0.007	0.015	0.018	0.019	0.054	0.036
Al ₂ O ₃	0.041	0.046	0.057	0.038	0.088	0.039	0.063	0.071	0.031	0.072
Cr ₂ O ₃	0.081	0.079	0.110	0.087	0.115	0.083	0.118	0.060	0.084	0.084
FeO	16.645	18.188	17.072	19.080	15.087	18.395	16.581	17.698	20.248	19.622
MnO	0.186	0.231	0.182	0.268	0.132	0.225	0.213	0.221	0.285	0.262
MgO	44.377	42.656	43.769	42.022	45.411	42.606	43.832	42.960	40.885	41.532
NiO	0.139	0.098	0.115	0.131	0.177	0.128	0.138	0.132	0.061	0.088
CaO	0.323	0.328	0.273	0.336	0.268	0.303	0.270	0.272	0.325	0.337
TOTAL	100.157	99.345	99.808	99.703	99.495	99.967	99.204	99.002	99.598	99.931
Número de iões na base de 4 oxigénios										
Si	0.976	0.975	0.976	0.975	0.972	0.980	0.975	0.973	0.979	0.980
Ti	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Al	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002
Cr	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
Fe(ii)	0.354	0.393	0.365	0.413	0.321	0.395	0.356	0.383	0.441	0.424
Mn	0.004	0.005	0.004	0.006	0.003	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006
Mg	1.683	1.644	1.668	1.621	1.722	1.631	1.679	1.658	1.587	1.601
Ni	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.001	0.002
Ca	0.009	0.009	0.007	0.009	0.007	0.008	0.007	0.008	0.009	0.009
TOTAL	3.031	3.032	3.028	3.031	3.033	3.026	3.030	3.033	3.027	3.027
Fo	82.46	80.50	81.89	79.47	84.18	80.31	82.31	81.04	78.02	78.83
Fa	17.35	19.25	17.92	20.24	15.69	19.45	17.46	18.73	21.67	20.89

9.3.2.B – Análises químicas de piroxenas

Amostra	BL04									
Ref.	5PX1N	5PX1B	4PX1N	4PX1B	3PX1N	3PX1B	2PX1N	2PX1B	1PX1N	1PX1B
SiO ₂	50.786	51.044	48.279	48.212	49.303	48.331	49.681	49.636	49.765	49.410
TiO ₂	1.826	1.313	2.575	2.481	2.063	2.762	2.153	2.094	1.734	2.071
Al ₂ O ₃	2.630	2.064	4.253	4.195	4.544	4.432	4.350	4.492	5.159	3.377
Cr ₂ O ₃	0.048	0.055	0.000	0.015	0.425	0.015	0.076	0.172	0.354	0.013
FeO	7.183	9.095	7.309	7.894	6.382	7.989	6.914	6.198	5.659	9.167
MnO	0.098	0.135	0.122	0.097	0.086	0.119	0.105	0.127	0.057	0.143
MgO	15.221	13.540	14.312	13.897	14.728	13.425	14.482	15.088	14.721	13.262
CaO	21.859	22.125	21.986	21.893	22.071	21.819	22.207	22.394	21.726	21.849
Na ₂ O	0.425	0.634	0.507	0.548	0.460	0.558	0.604	0.398	0.495	0.653
K ₂ O	0.003	0.009	0.001	0.010	0.015	0.021	0.010	0.014	0.007	0.014
TOTAL	100.079	100.014	99.344	99.242	100.077	99.471	100.582	100.613	99.677	99.959
Número de iões na base de 4 catiões										
T (iv)										
Si	1.875	1.902	1.799	1.803	1.818	1.808	1.825	1.818	1.836	1.844
Al	0.114	0.091	0.187	0.185	0.182	0.192	0.175	0.182	0.164	0.149
M1 (vi)										
Ti	0.051	0.037	0.072	0.070	0.057	0.078	0.059	0.058	0.048	0.058
Al					0.016	0.004	0.013	0.012	0.061	
Cr	0.001	0.002	0.000	0.000	0.012	0.000	0.002	0.005	0.010	0.000
Fe (iii)	0.062	0.076	0.107	0.109	0.072	0.072	0.084	0.077	0.032	0.094
Fe (ii)	0.143	0.193	0.111	0.126	0.113	0.162	0.117	0.102	0.128	0.176
Mg	0.752	0.700	0.724	0.707	0.730	0.683	0.724	0.746	0.722	0.678
M2 (vi)										
F2 (ii)	0.016	0.014	0.011	0.012	0.012	0.016	0.011	0.011	0.016	0.015
Mn	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.002	0.005
Mg	0.085	0.052	0.071	0.068	0.080	0.065	0.069	0.078	0.088	0.059
Ca	0.865	0.883	0.878	0.877	0.872	0.875	0.874	0.879	0.859	0.874
Na	0.030	0.046	0.037	0.040	0.033	0.040	0.043	0.028	0.035	0.047
Wo	44.94	46.03	46.18	46.20	46.42	46.69	46.50	46.44	46.60	46.04
En	43.54	39.20	41.83	40.80	43.10	39.97	42.20	43.53	43.93	38.88
Fs	11.53	14.77	11.98	13.00	10.48	13.34	11.30	10.03	9.47	15.08
Mg#	84.04	78.42	86.70	84.88	86.63	80.78	86.10	87.94	84.91	79.42

XWo = Ca/Ca+Mg+FeT

XEn = Mg/Ca+Mg+FeT

XF_s = FeT/Ca+Mg+FeT

Amostra	BL04				BL07					
Ref.	1PX2N	1PX2B	1PX3N	1PX3B	1PX2N	1PX1N	1PX1B	2PX2B	2PX1N	2PX1B
SiO ₂	49.363	49.183	50.719	48.904	50.674	50.892	50.357	50.369	50.156	50.095
TiO ₂	2.235	2.590	1.774	2.182	1.103	1.578	1.642	1.583	1.761	1.586
Al ₂ O ₃	4.099	4.133	2.484	3.745	1.714	2.400	2.407	2.569	2.674	2.381
Cr ₂ O ₃	0.068	0.053	0.000	0.033	0.020	0.015	0.000	0.035	0.045	0.045
FeO	6.561	7.053	7.799	8.612	13.286	11.608	11.040	9.711	9.765	11.603
MnO	0.069	0.166	0.111	0.113	0.336	0.281	0.256	0.173	0.207	0.287
MgO	14.736	14.464	14.921	13.534	13.149	14.152	14.084	14.951	14.904	14.378
CaO	22.133	21.948	21.863	21.858	19.525	19.273	19.792	19.802	19.858	18.876
Na ₂ O	0.410	0.433	0.404	0.582	0.318	0.307	0.325	0.286	0.314	0.342
K ₂ O	0.004	0.034	0.000	0.009	0.000	0.000	0.001	0.000	0.008	0.000
TOTAL	99.678	100.057	100.075	99.572	100.125	100.506	99.904	99.479	99.692	99.593
Número de íons na base de 4 cátions										
T (iv)										
Si	1.829	1.822	1.878	1.828	1.911	1.899	1.888	1.884	1.873	1.883
Al	0.171	0.178	0.108	0.165	0.076	0.101	0.106	0.113	0.118	0.105
M1 (vi)										
Ti	0.062	0.072	0.049	0.061	0.031	0.044	0.046	0.045	0.049	0.045
Al	0.008	0.002				0.004				
Cr	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Fe (iii)	0.066	0.062	0.067	0.097	0.062	0.030	0.049	0.049	0.059	0.062
Fe (ii)	0.125	0.142	0.157	0.157	0.299	0.273	0.249	0.212	0.206	0.247
Mg	0.737	0.721	0.741	0.690	0.620	0.648	0.661	0.696	0.694	0.656
M2 (vi)										
F2 (ii)	0.013	0.015	0.018	0.015	0.058	0.059	0.047	0.042	0.040	0.056
Mn	0.002	0.005	0.003	0.004	0.011	0.009	0.008	0.005	0.007	0.009
Mg	0.077	0.078	0.083	0.064	0.119	0.140	0.126	0.138	0.136	0.149
Ca	0.879	0.871	0.867	0.875	0.789	0.770	0.795	0.794	0.795	0.760
Na	0.029	0.031	0.029	0.042	0.023	0.022	0.024	0.021	0.023	0.025
Wo	46.34	46.13	44.88	46.10	40.52	40.13	41.23	41.10	41.18	39.38
En	42.93	42.30	42.62	39.72	37.96	41.00	40.82	43.17	43.01	41.73
Fs	10.72	11.57	12.50	14.18	21.52	18.87	17.95	15.73	15.81	18.89
Mg#	85.50	83.58	82.48	81.43	67.43	70.36	72.67	76.65	77.14	72.65

XWo = Ca/Ca+Mg+FeT

XEn = Mg/Ca+Mg+FeT

XF_s = FeT/Ca+Mg+FeT

Amostra	BL07				BL19					
Ref.	3PX1N	3PX1B	3PX2N	3PX2B	mPX1	mPX2	mPX3	mPX4Z1	mPX4Z2	
SiO ₂	50.109	51.159	50.742	50.507	45.719	44.052	47.947	42.495	50.184	
TiO ₂	1.713	1.308	1.284	1.369	3.475	3.294	2.205	4.013	0.831	
Al ₂ O ₃	2.416	1.776	2.466	3.117	6.263	7.286	3.755	9.415	1.304	
Cr ₂ O ₃	0.002	0.118	0.254	0.365	0.000	0.045	0.005	0.332	0.000	
FeO	10.150	9.152	7.815	7.703	7.988	8.377	7.974	7.880	13.967	
MnO	0.244	0.211	0.179	0.127	0.091	0.103	0.139	0.110	0.345	
MgO	14.702	15.955	15.709	15.559	13.542	12.739	13.959	12.090	9.876	
CaO	19.777	19.381	20.376	20.165	21.357	21.592	22.006	21.620	21.309	
Na ₂ O	0.287	0.266	0.270	0.306	0.530	0.560	0.489	0.496	0.748	
K ₂ O	0.006	0.004	0.000	0.004	0.013	0.016	0.015	0.016	0.016	
TOTAL	99.406	99.330	99.095	99.222	98.978	98.064	98.494	98.467	98.580	
Número de íões na base de 4 catiões										
T (iv)										
Si	1.880	1.908	1.892	1.880	1.716	1.671	1.807	1.608	1.943	
Al	0.107	0.078	0.108	0.120	0.277	0.326	0.167	0.392	0.057	
M1 (vi)										
Ti	0.048	0.037	0.036	0.038	0.098	0.094	0.062	0.114	0.024	
Al			0.000	0.017				0.028	0.002	
Cr	0.000	0.003	0.007	0.011	0.000	0.001	0.000	0.010	0.000	
Fe (iii)	0.057	0.047	0.048	0.037	0.133	0.184	0.131	0.162	0.063	
Fe (ii)	0.219	0.196	0.167	0.170	0.104	0.073	0.111	0.078	0.370	
Mg	0.689	0.730	0.742	0.726	0.671	0.650	0.722	0.608	0.541	
M2 (vi)										
F2 (ii)	0.043	0.042	0.029	0.032	0.013	0.008	0.010	0.009	0.020	
Mn	0.008	0.007	0.006	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.011	
Mg	0.134	0.157	0.131	0.137	0.086	0.070	0.062	0.074	0.029	
Ca	0.795	0.775	0.814	0.804	0.859	0.877	0.888	0.877	0.884	
Na	0.021	0.019	0.020	0.022	0.039	0.041	0.036	0.036	0.056	
Wo	41.07	39.78	42.16	42.16	45.99	47.09	46.18	48.48	46.37	
En	42.48	45.56	45.22	45.27	40.58	38.65	40.76	37.72	29.90	
Fs	16.45	14.66	12.62	12.57	13.43	14.26	13.06	13.79	23.72	
Mg#	75.85	78.84	81.67	81.03	86.61	89.89	86.63	88.69	59.38	

XWo = Ca/Ca+Mg+FeT

XEn = Mg/Ca+Mg+FeT

XF_s = FeT/Ca+Mg+FeT

Amostra	BL13		BL21							
Ref.	1PX1Z1		1PX1N	1PX1B	1PX2N	1PX2B	2PX1N	2PX1B	2PX2N	2PX2B
SiO ₂	49.608		50.512	50.577	49.139	50.611	50.471	50.642	50.912	52.607
TiO ₂	1.149		1.256	0.989	1.844	1.167	1.225	0.666	1.254	0.158
Al ₂ O ₃	2.596		3.064	2.096	4.885	2.472	3.541	1.815	3.337	0.277
Cr ₂ O ₃	0.020		0.311	0.000	0.766	0.036	0.951	0.010	0.535	0.000
FeO	10.321		6.899	11.118	6.928	11.266	6.125	13.481	6.643	12.664
MnO	0.225		0.133	0.262	0.172	0.239	0.101	0.272	0.132	0.382
MgO	15.452		16.197	14.060	15.581	13.754	15.985	12.401	16.171	13.172
CaO	19.625		20.925	20.434	20.212	20.320	20.931	20.431	20.777	20.042
Na ₂ O	0.298		0.215	0.280	0.307	0.280	0.287	0.301	0.262	0.595
K ₂ O	0.002		0.000	0.006	0.000	0.000	0.001	0.006	0.002	0.019
TOTAL	99.296		99.512	99.822	99.834	100.145	99.618	100.025	100.025	99.916
Número de iões na base de 4 catiões										
T (iv)										
Si	1.854		1.868	1.896	1.815	1.894	1.863	1.915	1.873	1.981
Al	0.114		0.132	0.093	0.185	0.106	0.137	0.081	0.127	0.012
M1 (vi)										
Ti	0.032		0.035	0.028	0.051	0.033	0.034	0.019	0.035	0.004
Al			0.001		0.027	0.003	0.018		0.017	
Cr	0.001		0.009	0.000	0.022	0.001	0.028	0.000	0.016	0.000
Fe (iii)	0.133		0.067	0.080	0.055	0.056	0.044	0.072	0.044	0.060
Fe (ii)	0.156		0.125	0.230	0.132	0.253	0.124	0.307	0.136	0.296
Mg	0.709		0.763	0.673	0.712	0.654	0.753	0.605	0.752	0.646
M2 (vi)										
F2 (ii)	0.033		0.021	0.038	0.027	0.044	0.021	0.048	0.024	0.043
Mn	0.007		0.004	0.008	0.005	0.008	0.003	0.009	0.004	0.012
Mg	0.152		0.130	0.112	0.146	0.113	0.127	0.094	0.134	0.093
Ca	0.786		0.829	0.821	0.800	0.815	0.828	0.828	0.819	0.809
Na	0.022		0.015	0.020	0.022	0.020	0.021	0.022	0.019	0.043
Wo	39.90		42.84	41.98	42.73	42.11	43.65	42.38	42.87	41.53
En	43.72		46.14	40.19	45.83	39.66	46.38	35.79	46.43	37.98
Fs	16.38		11.02	17.83	11.43	18.22	9.97	21.83	10.70	20.48
Mg#	82.00		85.95	74.55	84.37	72.09	85.85	66.32	84.70	68.55

XWo = Ca/Ca+Mg+FeT

XEn = Mg/Ca+Mg+FeT

XF_s = FeT/Ca+Mg+FeT

Amostra	BL29								
Ref.	2PX1Z2	2PX1Z3	3PX1N						
SiO ₂	49.511	52.986	49.352						
TiO ₂	1.509	0.219	1.785						
Al ₂ O ₃	3.326	0.391	3.739						
Cr ₂ O ₃	0.003	0.000	0.046						
FeO	11.029	12.034	11.444						
MnO	0.240	0.050	0.260						
MgO	13.181	11.989	12.694						
CaO	21.065	20.406	20.547						
Na ₂ O	0.392	2.094	0.417						
K ₂ O	0.004	0.000	0.008						
TOTAL	100.260	100.169	100.292						
Número de íões na base de 4 catiões									
T (iv)									
Si	1.851	1.971	1.851						
Al	0.147	0.017	0.149						
M1 (vi)									
Ti	0.042	0.006	0.050						
Al			0.016						
Cr	0.000	0.000	0.001						
Fe (iii)	0.094	0.179	0.062						
Fe (ii)	0.220	0.188	0.257						
Mg	0.645	0.639	0.614						
M2 (vi)									
F2 (ii)	0.031	0.008	0.040						
Mn	0.008	0.002	0.008						
Mg	0.090	0.026	0.096						
Ca	0.844	0.813	0.825						
Na	0.028	0.151	0.030						
Wo	43.87	43.90	43.59						
En	38.20	35.89	37.47						
Fs	17.93	20.21	18.95						
Mg#	74.54	77.24	70.51						

XWo = Ca/Ca+Mg+FeT

XEn = Mg/Ca+Mg+FeT

XF_s = FeT/Ca+Mg+FeT

9.3.2.C. – Análises químicas de feldspatos

Amostra	BL04								BL07	
Ref	1PL1B	1PL2N	1PL2B	2PL1N	2PL2	4PL1N	4PL1B		2PL2N	2PL2B
SiO ₂	55.303	53.705	54.242	53.189	55.087	52.613	56.802		54.650	54.597
Al ₂ O ₃	27.264	28.431	28.246	28.608	27.719	29.330	26.712		27.990	27.670
FeO	0.421	0.285	0.441	0.310	0.503	0.257	0.423		0.448	0.825
CaO	10.867	12.623	12.391	12.861	11.678	13.482	10.234		12.512	12.012
Na ₂ O	4.948	4.005	4.058	3.858	4.494	3.557	5.229		3.815	4.297
K ₂ O	0.302	0.183	0.224	0.182	0.245	0.173	0.278		0.239	0.283
BaO	0.000	0.000	0.000	0.002	0.038	0.013	0.000		0.012	0.008
TOTAL	99.105	99.232	99.602	99.010	99.764	99.425	99.678		99.666	99.692
Número de iões na base de 32 oxigénios										
Si	10.067	9.796	9.855	9.735	9.980	9.604	10.247		9.913	9.926
Al	5.849	6.112	6.048	6.170	5.918	6.310	5.679		5.983	5.928
Fe(ii)	0.064	0.043	0.067	0.047	0.076	0.039	0.064		0.068	0.125
Ca	2.119	2.467	2.412	2.522	2.267	2.637	1.978		2.431	2.340
Na	1.746	1.416	1.429	1.369	1.578	1.259	1.829		1.342	1.515
K	0.070	0.043	0.052	0.042	0.057	0.040	0.064		0.055	0.066
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000		0.001	0.001
TOTAL	19.916	19.877	19.862	19.886	19.879	19.890	19.860		19.794	19.900
An	53.85	62.84	61.95	64.12	58.09	66.99	51.10		63.51	59.69
Ab	44.37	36.08	36.72	34.80	40.46	31.98	47.25		35.04	38.64
Or	1.78	1.08	1.33	1.08	1.45	1.02	1.65		1.44	1.67

Amostra	BL07									
Ref	2PL3Z1	2PL3Z2	2PL3Z3	1PL1	1PL2N	1PL2B	4PL1Z1	4PL1Z2	4PL1Z3	4PL1Z4
SiO ₂	54.547	55.991	55.825	55.345	53.909	60.077	53.497	53.978	57.843	63.435
Al ₂ O ₃	27.719	26.914	27.188	26.993	28.450	24.175	27.179	27.995	25.949	21.969
FeO	0.462	0.473	0.540	0.707	0.392	0.656	1.021	0.461	0.468	0.475
CaO	12.158	11.253	11.564	11.305	12.944	7.91	12.176	12.263	9.514	4.567
Na ₂ O	4.142	4.647	4.375	4.420	3.651	6.23	4.036	4.074	5.661	7.918
K ₂ O	0.266	0.302	0.295	0.511	0.197	0.67	0.240	0.247	0.497	1.837
BaO	0.000	0.010	0.007	0.012	0.042	0.036	0.000	0.004	0.002	0.088
TOTAL	99.294	99.590	99.794	99.293	99.585	99.754	98.149	99.022	99.934	100.289
Número de iões na base de 32 oxigénios										
Si	9.935	10.139	10.094	10.078	9.802	10.777	9.895	9.866	10.402	11.285
Al	5.950	5.744	5.793	5.793	6.097	5.111	5.925	6.030	5.499	4.606
Fe(ii)	0.070	0.072	0.082	0.108	0.060	0.098	0.158	0.070	0.070	0.071
Ca	2.372	2.183	2.240	2.206	2.522	1.520	2.413	2.401	1.833	0.870
Na	1.463	1.631	1.534	1.560	1.287	2.167	1.447	1.444	1.974	2.731
K	0.062	0.070	0.068	0.119	0.046	0.153	0.057	0.058	0.114	0.417
Ba	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.006
TOTAL	19.852	19.840	19.811	19.865	19.816	19.828	19.894	19.869	19.892	19.986
An	60.88	56.20	58.31	56.78	65.42	39.59	61.60	61.53	46.75	21.66
Ab	37.53	42.00	39.92	40.17	33.39	56.42	36.95	36.99	50.34	67.96
Or	1.59	1.80	1.77	3.06	1.19	3.99	1.45	1.48	2.91	10.37

Amostra	BL07									
Ref	3PL1Z1	3PL1Z2	3PL1Z3	3PL1Z4	3PL2	3PL3N	3PL3B	2PL1		
SiO ₂	53.221	54.683	54.734	59.170	56.410	54.629	67.269	60.381		
Al ₂ O ₃	28.930	27.717	27.429	24.752	26.393	27.551	18.993	24.195		
FeO	0.373	0.464	0.655	0.661	0.518	0.557	0.345	0.472		
CaO	13.652	12.072	12.007	8.262	10.760	11.972	1.600	7.920		
Na ₂ O	3.230	4.112	4.098	6.156	4.844	4.151	6.916	6.249		
K ₂ O	0.171	0.267	0.284	0.528	0.368	0.273	4.464	0.690		
BaO	0.073	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.388	0.014		
TOTAL	99.650	99.315	99.207	99.531	99.293	99.133	99.975	99.921		
Número de íões na base de 32 oxigénios										
Si	9.688	9.951	9.979	10.649	10.235	9.964	11.971	10.799		
Al	6.206	5.944	5.893	5.250	5.644	5.922	3.983	5.100		
Fe(ii)	0.057	0.071	0.100	0.099	0.079	0.085	0.051	0.071		
Ca	2.662	2.354	2.345	1.593	2.092	2.339	0.305	1.518		
Na	1.140	1.451	1.448	2.148	1.704	1.468	2.386	2.167		
K	0.040	0.062	0.066	0.121	0.085	0.064	1.013	0.157		
Ba	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.001		
TOTAL	19.798	19.833	19.832	19.861	19.838	19.841	19.737	19.813		
An	69.30	60.87	60.76	41.25	53.90	60.44	8.23	39.50		
Ab	29.67	37.52	37.53	55.61	43.91	37.92	64.41	56.40		
Or	1.03	1.60	1.71	3.14	2.19	1.64	27.35	4.10		

Amostra	BL19				BL13					
Ref	mPL1	mPL3	mPL4		1PL1Z1	1PL1Z4	2PL1N	2PL1B	3PL1Z1	3PL1Z2
SiO ₂	53.819	53.604	54.542		55.028	55.123	57.221	57.778	57.625	57.632
Al ₂ O ₃	28.681	28.322	27.544		27.583	27.431	26.321	25.775	26.089	26.197
FeO	0.624	0.568	0.504		0.543	0.666	0.419	0.332	0.395	0.384
CaO	12.613	12.498	11.138		11.703	11.684	9.978	9.478	9.843	9.864
Na ₂ O	3.905	3.904	4.275		4.517	4.513	5.467	5.767	5.565	5.566
K ₂ O	0.232	0.282	0.661		0.202	0.185	0.260	0.308	0.264	0.276
BaO	0.000	0.093	0.000		0.000	0.000	0.102	0.000	0.025	0.010
TOTAL	99.874	99.271	98.664		99.576	99.602	99.768	99.438	99.806	99.929
Número de íões na base de 32 oxigénios										
Si	9.768	9.794	9.991		9.987	10.005	10.315	10.426	10.370	10.359
Al	6.135	6.098	5.946		5.900	5.868	5.592	5.481	5.533	5.549
Fe(ii)	0.095	0.087	0.077		0.082	0.101	0.063	0.050	0.059	0.058
Ca	2.453	2.446	2.186		2.276	2.272	1.927	1.832	1.898	1.899
Na	1.374	1.383	1.518		1.589	1.588	1.911	2.017	1.942	1.939
K	0.054	0.066	0.154		0.047	0.043	0.060	0.071	0.061	0.063
Ba	0.000	0.007	0.000		0.000	0.000	0.007	0.000	0.002	0.001
TOTAL	19.878	19.881	19.872		19.881	19.877	19.874	19.878	19.864	19.868
An	63.20	62.81	56.65		58.17	58.21	49.44	46.73	48.66	48.68
Ab	35.41	35.50	39.35		40.63	40.69	49.02	51.46	49.79	49.70
Or	1.38	1.69	4.00		1.20	1.10	1.53	1.81	1.55	1.62

Amostra	BL13			BL29					
Ref	3PL1Z3	3PL1Z4		1PL1Z1	2PL2Z3	2PL2Z7			
SiO ₂	60.416	68.022		57.140	59.991	60.461			
Al ₂ O ₃	24.290	18.736		26.536	24.832	17.611			
FeO	0.287	0.226		0.424	0.286	6.683			
CaO	7.544	1.099		10.680	8.211	0.314			
Na ₂ O	6.889	6.970		4.958	6.182	0.483			
K ₂ O	0.432	5.138		0.307	0.483	12.054			
BaO	0.090	0.154		0.008	0.048	0.106			
TOTAL	99.948	100.345		100.053	100.033	97.712			
Número de íões na base de 32 oxigénios									
Si	10.796	12.051		10.273	10.711	11.643			
Al	5.115	3.912		5.622	5.225	3.997			
Fe(ii)	0.043	0.033		0.064	0.043	1.076			
Ca	1.444	0.209		2.057	1.571	0.065			
Na	2.387	2.394		1.728	2.140	0.180			
K	0.098	1.161		0.070	0.110	2.961			
Ba	0.006	0.011		0.001	0.003	0.008			
TOTAL	19.889	19.771		19.815	19.802	19.930			
An	36.76	5.54		53.35	41.11	2.02			
Ab	60.74	63.61		44.82	56.01	5.62			
Or	2.51	30.85		1.83	2.88	92.36			

9.3.2.D. – Análises químicas de anfíbolos

Amostra	BL13							BL16		
Ref.	2AN1Z1	2AN1Z2	2AN1Z3	3ANZ1	3ANZ2	3ANZ3		FN1	FB1	FN2
TiO ₂	1.133	0.916	0.766	0.565	0.955	0.849		1.373	1.100	1.104
Na ₂ O	1.525	1.851	1.379	1.287	1.127	1.223		1.624	1.500	0.272
MnO	0.191	0.218	0.231	0.339	0.201	0.164		0.221	0.128	0.120
K ₂ O	0.409	0.429	0.320	0.210	0.304	0.320		0.439	0.380	0.008
CaO	11.116	10.146	10.358	9.327	10.923	10.830		10.463	10.273	20.088
MgO	10.971	11.744	11.242	11.687	11.548	10.956		9.663	10.256	14.956
SiO ₂	48.052	48.857	49.906	50.313	49.712	50.131		46.294	47.118	49.767
FeO	19.878	19.726	20.566	21.528	19.904	20.531		22.374	22.283	9.199
Cr ₂ O ₃	0.050	0.000	0.022	0.000	0.060	0.000		0.009	0.030	0.040
Al ₂ O ₃	4.354	3.969	3.247	3.032	3.295	3.483		4.974	4.360	2.583
ZnO	0.034	0.105	0.113	0.038	0.102	0.006				
F	0.444	0.624	0.137	0.200	0.000	0.122				
H ₂ O	2.030	1.677	1.772	1.559	1.867	1.436				
Tot	100.000	99.999	100.001	100.001	99.998	100.000		97.434	97.428	98.137
Número de íons na base de 13 catiões (excepto Ca, Na, K)										
Si	7.163	7.184	7.333	7.124	7.311	7.363		6.958	7.029	7.724
Al (iv)	0.765	0.688	0.562	0.506	0.571	0.603		0.881	0.767	0.276
Σ T	7.927	7.872	7.895	7.630	7.882	7.966		7.839	7.796	8.000
Al (vi)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.196
Ti	0.127	0.101	0.085	0.060	0.106	0.094		0.155	0.123	0.129
Fe ³⁺	0.582	0.977	0.887	1.882	0.767	0.668		0.965	1.054	0.000
Cr	0.006	0.000	0.003	0.000	0.007	0.000		0.001	0.004	0.005
Mg	2.438	2.574	2.462	2.467	2.532	2.399		2.165	2.281	3.460
Fe ²⁺	1.847	1.348	1.563	0.591	1.588	1.839		1.714	1.538	1.194
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.016
Σ C	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		5.000	5.000	5.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.048	0.101	0.076	0.330	0.092	0.014		0.133	0.188	0.000
Mn	0.024	0.027	0.029	0.041	0.025	0.020		0.028	0.016	0.000
Ca	1.775	1.598	1.630	1.415	1.721	1.704		1.685	1.642	3.340
Na	0.152	0.273	0.264	0.215	0.161	0.261		0.154	0.154	0.000
Σ B	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000		2.000	2.000	3.340
Na	0.288	0.254	0.128	0.138	0.160	0.087		0.319	0.280	0.082
K	0.077	0.041	0.060	0.061	0.057	0.060		0.084	0.152	0.002
Σ A	0.366	0.295	0.188	0.200	0.217	0.147		0.403	0.432	0.083
Total	15.293	15.167	15.083	14.829	15.099	15.112		15.242	15.228	16.423
Mg#	56.26	62.88	60.03	72.83	60.11	56.41		53.97	56.93	74.35

9.4. METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE RAZÕES ISOTÓPICAS DE Sr E Nd

9.4.1. Fases da metodologia analítica

Podem distinguir-se três etapas fundamentais nos procedimentos conducentes à obtenção de resultados, cada uma delas variando no pormenor conforme os objectivos concretos e as características das amostras:

- i) Digestão ácida para destruição da estrutura cristalina dos minerais e obtenção de saís dissolvidos dos elementos químicos presentes;
- ii) Separação dos elementos relevantes (Rb, Sr, Sm, Nd) dos restantes componentes, por cromatografia iónica;
- iii) Medição das razões isotópicas por espectrometria de massa de ionização térmica (TIMS no acrónimo inglês).

Quando se pretende obter isócronas a partir dos sistemas Rb-Sr e Sm-Nd, além das razões isotópicas (dadas directamente pelo equipamento de espectrometria) é também necessário determinar os teores elementares. Para isso recorre-se a uma técnica designada por diluição isotópica, em que se adiciona à amostra um traçador isotópico (“spike”) enriquecido artificialmente num isótopo estável do elemento em estudo (em geral o menos abundante naturalmente), e se medem as razões isotópicas da mistura constituída pela amostra e pelo spike.

Quando se pretendem apenas as razões isotópicas de Sr e Nd só é preciso isolar estes dois elementos e as razões isotópicas relevantes são dadas directamente pelo espectrómetro. Sendo este o caso do presente trabalho, não se fazem mais referências à diluição isotópica e procedimentos associados.

Um dos maiores problemas ligados a este tipo de metodologias é acautelar a possibilidade de contaminações que interfiram nos resultados. As causas potenciais de contaminação prendem-se com o próprio ambiente, com os reagentes, materiais e equipamentos utilizados e com a possibilidade de contaminação cruzada entre amostras, devida a deficiente lavagem ou manipulação do material utilizado.

Deste modo, os ácidos utilizados são destilados pelo método do “sub-boilling”, a água é tratada com um equipamento apropriado e todo o material que contacta com a amostra é cuidadosamente descontaminado (no ponto 9.4.1.1. são detalhados estes procedimentos). A potencial contaminação através do meio ambiente é controlada realizando todos os procedimentos num conjunto de compartimentos, “sala limpa”, onde o ar é filtrado e

injectado a uma pressão superior à atmosférica de forma a assegurar que não entra ar não filtrado, e os operadores trabalham com bata própria, touca, luvas e protecções dos sapatos.

9.4.1.1. Preparação dos reagentes e descontaminação do material

Os ácidos utilizados (HCl , HNO_3 e HF) são adquiridos no mercado e purificados localmente por destilação “sub-boiling” (a temperatura inferior à ebulição). O HCl em destilador de quartzo (Fig. 9.4.1.1.1), com aquecimento por resistência eléctrica e arrefecimento por circulação de água, os outros em destilador de teflon (Fig. 9.4.1.1.2), com aquecimento por lâmpadas de infravermelhos. São previamente diluídos para as concentrações máximas de trabalho com água MilliQ (ver abaixo) preparada localmente (quanto mais baixa a concentração, mais fácil a destilação).

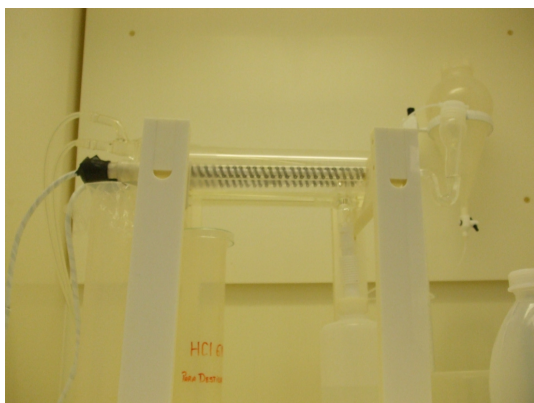


Fig.9.4.1.1.1. Destilador de quartzo para HCl



Fig.9.4.1.1.2. Destilador de teflon para HF e HNO_3



Fig.9.4.1.1.3. Equipamento “Millipore” para purificação de água



Fig.9.4.1.1.4 Invólucros de aço inox das bombas de digestão

Na purificação da água utiliza-se um equipamento marca Milipore (Fig.9.4.1.1.3) alimentado com água da rede pública, que usa numa primeira fase um sistema de osmose inversa e electro-desionização produzindo “água Elix” e, numa segunda fase um conjunto de resinas de troca iónica e uma membrana de filtragem de 5 μm (para reter as resinas), produzindo água ultra-pura, com condutividade inferior a 18.2 μS , “água MilliQ”.

Todo o material em teflon que contacta com as amostras é descontaminado com HNO_3 em ebulição durante pelo menos 45 minutos (o exterior dos copos das bombas de digestão é previamente fervido em água régia durante 6 horas para remover todas as incrustações), depois sujeitos a três lavagens consecutivas com água ultra-pura (MilliQ) e finalmente fervidos em água ultra-pura durante 45 minutos.

Os invólucros em aço inox das bombas de digestão são limpos com água e lixa fina após cada utilização, para remoção das incrustações, secos ao ar e passados com acetona (Fig.9.4.1.1.4).

As pontas descartáveis das micropipetas são primeiro mergulhadas em HCl , 6N,, depois lavadas várias vezes com água ultra-pura (MilliQ) e finalmente vão à tina ultrassónica para assegurar a remoção de todo o ácido, e secas com lâmpadas de infravermelhos.

9.4.2. Ataque ácido

A digestão dos materiais geológicos, normalmente contendo silicatos, é feita a quente, com ácido fluorídrico concentrado (HF , 22N). Da reacção entre o ácido e a matriz silicatada resulta a formação do ião SiF_6^{2-} , muito solúvel, e que permite, por evaporação, remover o Si na forma SiF_4 (volátil). O HF tende a formar, no entanto, alguns sais insolúveis (nomeadamente de K e Ca) pelo que o ataque é normalmente feito com uma mistura de HF e HNO_3 para evitar este problema.

Quando a amostra está alterada, nomeadamente quando se observam em lâmina delgada carbonatos secundários de origem hidrotermal, potencialmente portadores de Sr estranho à composição original da rocha, deve-se fazer um tratamento prévio com ácido acético que remove os carbonatos sem afectar outros minerais primários também contendo Sr (p.ex. apatite).

Para rochas máficas normais pesa-se entre 50 e 200 mg de amostra em pó, num copo de 17 mL em teflon (“savillex”[®]). Como o teflon acumula facilmente electricidade estática que tende a dispersar o pó, envolve-se previamente em folha de alumínio para evitar

esse problema. Adiciona-se 2 mL de HF e 1 mL de HNO₃ (concentrados, ultra-puros) e coloca-se o recipiente fechado numa tina ultrassônica durante uma hora e, de seguida, aquece-se a 80°C, em placa de aquecimento ou com lâmpadas de infravermelhos, até à dissolução completa que geralmente demora 3 a 5 dias.

Quando se suspeita da presença de minerais mais refractários, como zircão, granada, rútilo, cromite, turmalina, cassiterite ou espinelas, o ataque deve ser feito sob pressão, para assegurar a dissolução completa. Isto faz-se utilizando “bombas de digestão”, isto é, copos com tampa em teflon, encamisados em cilindros de aço inox com tampa roscada, para resistir à pressão resultante do aquecimento em estufa a 200°C durante 3 dias.

9.4.3. Separação por cromatografia iónica

A separação de elementos químicos por cromatografia iónica baseia-se nas diferentes afinidades que certas resinas manifestam relativamente a cada um deles. Essas resinas têm configurações moleculares tais que tendem a fixar electrostaticamente iões positivos com forças que dependem da carga e do raio iónico. O processo consiste em fazer atravessar a resina, previamente descontaminada de anteriores separações (lavada com HCl, 6N, depois com água pura) e condicionada para as condições de trabalho (passada com HCl, 2.5N), por uma solução da amostra em HCl, 2.5N, promovendo a troca reversível de iões entre a fase sólida (a resina) e a fase móvel (o eluente).

A resina fixa então os iões positivos que a atravessam. Subsequente adição de HCl, 6N, vai fornecer grande quantidade de iões H⁺ que progressivamente vão libertando os vários elementos, substituindo-os na ligação à resina. Uma prévia calibração individual de cada coluna, em que uma solução padrão é sujeita a este processo, com o líquido à saída analisado a intervalos regulares, permite traçar as curvas de eluição dos vários elementos e, portanto, conhecer, para cada coluna, qual a quantidade de ácido eluente necessário para libertar cada elemento químico (ver Fig. 9.4.3.1.).

Quanto maior for a afinidade de determinado ião com a resina, maior o volume de eluente necessário para o libertar da coluna. Em resinas de troca catiónica em meio ácido, a ordem genérica de eluição dos elementos de interesse é Fe, Na, Mg, K, Rb, Ca, Sr, Ba e finalmente as terras raras (Dickin, 2005).

Existem geralmente sobreposições parciais na eluição dos vários elementos, algumas das quais poderão causar problemas na espectrometria de massa, nomeadamente sobreposições isobáricas, que serão referidas na descrição dessa etapa. A utilização de colunas altas e finas atenua este problema ao promover a eficiência da troca iónica

através de uma velocidade de escoamento baixa. Refira-se que o diâmetro da coluna controla a sua capacidade, isto é, a quantidade de iões que pode absorver sem saturar, enquanto o comprimento é directamente proporcional à eficiência na separação.

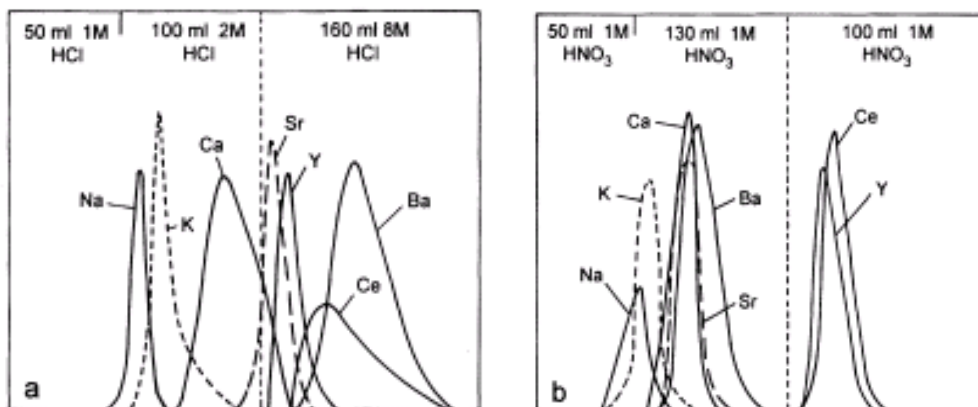


Fig. 9.4.3.1 Curvas mostrando a concentração relativa de vários elementos em função do volume de eluente, usando HCl e HNO₃ (retirado de Dickin, 2005).

Como no presente trabalho apenas se pretendem razões isotópicas de Sr e Nd, podem agrupar-se fases, não individualizando os procedimentos necessários à separação do Rb e do Sm. Nestas condições, a sequência das operações é a seguinte:

- i) Nas colunas primárias, preparadas com os procedimentos prévios já referidos, deposita-se a amostra dissolvida em 0.4 mL de HCl, 2.5N.
- ii) Adicionar e desprezar sucessivamente três vezes 0.4 mL de HCl, 2.5N, para espalhar a amostra na resina.
- iii) Adicionar e desprezar 17 mL de HCl, 2.5N, para eliminar os elementos que se libertam antes do Sr.
- iv) Adicionar e recolher num “savillex” 7 mL de HCl, 2.5N, para separar o Sr da amostra.
- v) Adicionar e desprezar 5 mL de HNO₃, 4N, para remover o Ba.
- vi) Adicionar e recolher 5 mL de HCl, 6N, para separar o bloco de todas as terras raras (é impossível separá-las umas das outras nas colunas primárias).
- vii) As soluções recolhidas são evaporadas, ficando o Sr pronto para a espectrometria de massa.
- viii) Dissolver as terras raras em 20 mL de HCl, 0.2N, e introduzi-las nas colunas secundárias (previamente descontaminadas e condicionadas com HCl, 0.2N).
- ix) Adicionar e desprezar sucessivamente três vezes 0.1 mL de HCl, 0.2N.

- x) Adicionar e desprezar 17 mL de HCl, 0.2N, para remover as TR que se libertam antes do Nd.
- xi) Adicionar e recolher 6 mL de HCl, 0.3N, para separar o Nd.
- xii) Lavar e descontaminar as colunas com HCl, 6N, uma vez que não se pretende, para este trabalho, recolher o Sm.

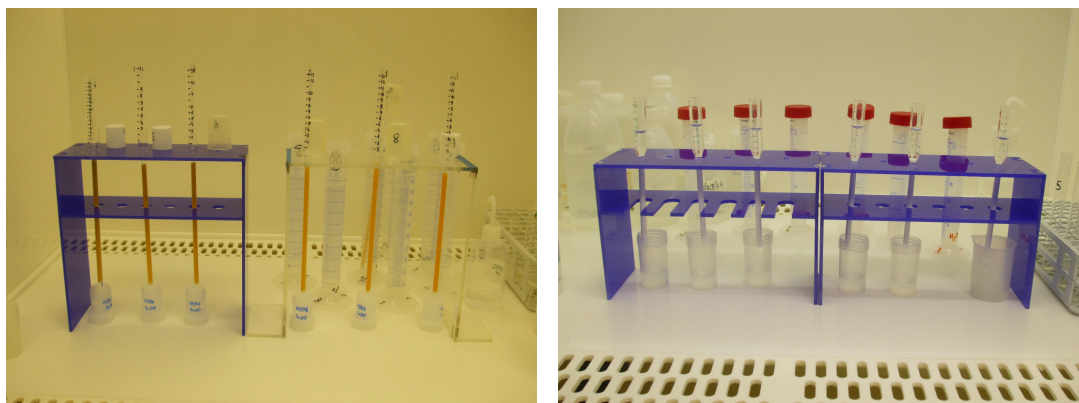


Fig. 9.4.3.2. Colunas de cromatografia iónica primárias (à esquerda) para separação do Sr e do conjunto das TR , e secundárias (à direita) para separação do Nd.

9.4.4. Espectrometria de massa

A determinação das massas e abundâncias relativas dos átomos constituintes de um material pode fazer-se recorrendo à técnica, designada por espectrometria de massa, em que os átomos do material são primeiro ionizados por um de vários processos possíveis (de forma a torná-los electricamente carregados), depois acelerados por um campo eléctrico que lhes confere energia cinética bem definida

$$W=(1/2)mv^2=zV$$

onde m é a massa do ião, v a velocidade adquirida, z a carga eléctrica e V a diferença de potencial do campo eléctrico.

O feixe de iões, focado e colimado, tem uma trajectória rectilínea que é depois encurvada por um campo magnético, sendo o raio de curvatura da trajectória de cada ião determinado pela sua carga eléctrica e energia cinética (proporcional à massa), e pela intensidade do campo magnético, de acordo com a equação

$$m/z = B^2r^2/2V$$

onde m/z é a razão massa/carga dos iões, B a densidade de fluxo do campo magnético, r o raio de curvatura da trajectória e V a tensão de aceleração. O ajustamento de iões com

determinada razão m/z à curvatura r pretendida é feito variando B e V . Finalmente um detector conta o número de partículas que adquiriram determinada curvatura da trajectória (no Anexo 3 são descritos os vários tipos de detectores).

Este processo pode também ser usado para separar os iões de diferentes isótopos do mesmo elemento (que diferem entre si pela respectiva massa e são portanto desviados de modos ligeiramente diferentes pelo campo magnético do espectrómetro) e, conseqüentemente, determinar a razão das respectivas abundâncias.

Um espectrómetro de massa é assim constituído essencialmente por três componentes, representados esquematicamente na Fig. 9.4.4.1.:

- Uma fonte de iões que os emite a um ritmo controlado
- Um analisador de massa que separa os iões de acordo com a sua massa
- Um colector que recolhe e contabiliza os iões de cada conjunto massa-carga.

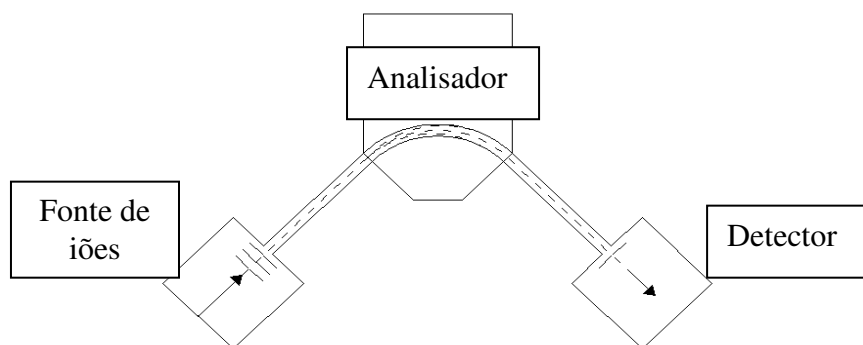


Fig.9.4.4.1. Diagrama de blocos de um espectrómetro de massa (Adaptado de Gill, 1997)



Fig.9.4.4.2 Espectrómetro de massa do LGI/UA, VG Isotech, modelo Sector 54

9.4.4.1. Ionização térmica

A amostra é depositada sobre um filamento metálico (no Anexo 9.4.4.1.1. são referidos os pormenores construtivos dos filamentos e deposição da amostra), que é aquecido electricamente. Durante a análise a intensidade da corrente é incrementada até se atingir uma temperatura em que haja vaporização e ionização da amostra.

Uma vantagem da ionização térmica é não haver libertação de gases ionizados que contribuiriam para a intensidade da linha de base e poderiam causar interferências. A maior desvantagem é a dificuldade de estabilização da emissão iónica, particularmente no caso de elementos para os quais as temperaturas de vaporização e de ionização são diferentes. Esta dificuldade pode, por vezes, ser contornada com a escolha do tipo de filamento e do método de deposição da amostra (ver Anexo 9.4.4.1.1.).

Define-se eficiência de ionização como a razão entre o número de iões positivos produzidos (n^+) e o número de átomos neutros vaporizados (n) emitidos por um filamento aquecido. É dada pela lei de Saha-Langmuir

$$\frac{n^+}{n} = \frac{g^+}{g} \exp\left[\frac{e(W - E)}{kT}\right]$$

em que g^+/g é o peso estatístico do estado ionizado em relação ao neutro, e representa a carga eléctrica do electrão (1.60×10^{-19} Coulomb), W a função de trabalho do filamento, E a energia de primeira ionização do elemento em análise, k a constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K) e T a temperatura de funcionamento em Kelvin. Função de trabalho de um filamento metálico é a energia mínima (eV) necessária para remover um electrão de um sólido para um ponto imediatamente exterior à superfície do sólido.

Metal	W (V)	Temp. fusão (°C)
Níquel	5.03	1453
Nióbio	4.0	2468
Paládio	4.99	1552
Platina	4.19	1772
Rénio	5.1	3180
Radão	4.8	1966
Tântalo	4.19	2996
Tungsténio	4.52	3410

Tabela 9.4.4.1.1. Funções de trabalho e temperatura de fusão de vários metais

Da expressão anterior conclui-se que a eficiência de ionização é favorecida pelo uso de filamentos constituídos por materiais com função de trabalho elevada e temperatura de fusão elevada, e por temperaturas de funcionamento tão baixas quanto possível. A Tabela 9.4.4.1.1 sumariza as funções de trabalho e temperaturas de fusão de alguns metais susceptíveis de serem usados como filamentos.

Os metais mais utilizados são o Re e o Ta porque têm uma grande resistência química às temperaturas de trabalho. Verifica-se também, da relação de Saha-Langmuir que a eficiência de ionização diminui para elementos com energia de ionização elevada, mas esse não é o caso nos sistemas Rb-Sr e Sm-Nd.

O Sr tem um potencial de ionização baixo e a amostra pode ser volatilizada e ionizada por um único filamento de Ta (filamento simples). Contudo, para as TR as temperaturas de vaporização e de ionização são diferentes e, para a análise do Nd, recorre-se a uma configuração de filamento triplo, em que a amostra é depositada num dos filamentos laterais, de Ta, aquecido à temperatura de vaporização (cerca de 1400°C), enquanto a temperatura de ionização é fornecida pelo filamento central, de Re, que não tem amostra e é aquecido a cerca de 2000°C.

9.4.4.1.1. Preparação dos filamentos e deposição da amostra

Para os filamentos usa-se fita metálica de Ta e Re, com 1.5 mm de largura e 0.1mm de espessura. A fita é soldada electricamente por resistência ao porta-filamentos, dois pontos de cada lado (Fig.9.4.4.1.1.1), utilizando um equipamento próprio (Fig.9.4.4.1.1.2).



Fig.9.4.4.1.1.1 Filamentos em Ta soldados a porta-filamento central (os direitos) e lateral para configuração tripla (dobrados)



Fig.9.4.4.1.1.2. Máquina de soldadura de resistência, por pontos, para soldadura dos filamentos

Depois os porta-filamentos são montados em suportes próprios e aquecidos ao rubro

numa câmara de vácuo, para expulsão de voláteis (Fig.9.4.4.1.1.3). Antes da deposição da amostra são deixados ao ar 1 ou 2 dias, para oxidarem ligeiramente, o que ajuda a que a amostra não alastre quando é depositada. Este aspecto é crítico, por que influencia a “performance” do espectrómetro. Quanto mais centrada no meio do filamento e espacialmente concentrada estiver a amostra, melhor a ionização e a estabilidade do feixe. Existem várias técnicas de deposição para obtenção deste objectivo (por vezes têm que criar-se “barreiras” com parafina para impedir o espalhamento da amostra).

Normalmente as amostras de Sr e Nd (em quantidade tal que frequentemente não se vê à vista desarmada) são dissolvidas em H_3PO_4 diluído (muito mais diluído para o Nd que para o Sr) e depositada uma pequena gota no filamento, com micropipeta de ponta muito fina. Este trabalho é feito com os porta-filamentos montados num suporte próprio que permite a passagem de corrente eléctrica de intensidade regulada por um reóstato, para secagem da amostra. Os porta-filamentos são então aparafusados noutros suportes, cobertos por uma placa metálica com uma fenda que funciona como primeiro colimador do feixe e montados no porta-amostras do espectrómetro (Fig.9.4.4.1.1.4.).



Fig.9.4.4.1.1.3. Procedimento para de desgasificação dos filamentos



Fig.9.4.4.1.1.4. Porta-amostras do espectrómetro

9.4.4.2. Determinação das razões isotópicas

A variação das razões isotópicas em rochas é geralmente muito baixa (no caso do Nd a distinção faz-se na 5ª decimal). Isto implica a utilização de equipamentos muito sensíveis, um controlo apertado sobre potenciais contaminações e interferências, e procedimentos de controlo estatístico que permitam detectar e quantificar os possíveis erros de análise.

Para se conseguir uma precisão satisfatória faz-se um grande número de medições

sequenciais da intensidade do feixe iónico correspondente a cada massa isotópica. Isto torna a análise morosa e pode causar problemas de estabilidade do feixe ou o esgotamento da amostra. A variabilidade esperada entre as medições individuais para um nível de confiança de 95% é dada pelo dobro do desvio padrão, e corresponde à precisão interna da análise. Esta depende da intensidade, estabilidade e dispersão do feixe iónico, da calibração do ganho do sinal dos vários colectores e do respectivo nível de ruído intrínseco. Valores típicos para a precisão interna na determinação das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ são de 0.007% em 100 medições, para intensidades do sinal de 2V no ^{88}Sr e de 1V no ^{144}Nd .

A precisão externa, que quantifica a reprodutibilidade das análises, é determinada por medições repetidas de um padrão de espectrometria de massa em condições operacionais idênticas (pressão interna, velocidade de aquecimento, tempo de análise, etc.). Em cada carregamento de amostras no espectrómetro, um dos filamentos contém o padrão utilizado.

Os espectrómetros de massa de ionização térmica produzem geralmente iões de carga unitária e são construídos e calibrados de modo a resolverem claramente feixes de iões diferindo de uma unidade de massa atómica. Contudo, não discriminam isótopos de elementos diferentes com a mesma massa, as interferências isobáricas, pelo que tem que haver processos para controlar e corrigir eventuais falhas (por vezes inevitáveis) na separação prévia completa dos elementos.

Um dos exemplos mais frequentes desta situação é a interferência causada pela existência residual de ^{87}Rb na amostra em que se mede o ^{87}Sr . Para ultrapassar este problema faz-se uma correcção aos resultados baseada nas razões isotópicas entre isótopos estáveis de Rb e Sr, que também são medidos.

Massa	84	85	86	87	88	142	143	144	145	146	147	148	149	150
Rb		72.2		27.8										
Sr	0.56		9.9	7.0	82.6									
Ce						11.1								
Nd						27.1	12.3	23.9	8.3	17.2		5.7		5.6
Sm								3.1			15.0	11.2	13.8	7.6

Tabela 9.4.4.2.1. Isótopos de elementos susceptíveis de causar interferências isobáricas nas análises de Sr e Nd e respectivas abundâncias naturais em percentagem

A tabela 9.4.4.2.1. lista os isótopos que podem potencialmente causar interferências isobáricas nas análises de Sr e Nd, e as abundâncias naturais de cada um, expressas em percentagem.

De notar, relativamente a este assunto, que as análises isotópicas de Nd podem ser realizadas com os iões Nd^+ ou NdO^+ . A eficiência de ionização do óxido é cerca de 10 a 40 vezes superior mas o número de interferências isobáricas que é necessário controlar é também muito superior, já que têm que considerar-se os três isótopos de oxigénio (^{16}O , 99.759%; ^{17}O , 0.037%; ^{18}O , 0.204%). Por exemplo, a abundância isotópica do $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ deveria ser corrigida das contribuições de $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$, $^{142}\text{Nd}^{18}\text{O}$ e $^{143}\text{Nd}^{17}\text{O}$, através da medição precisa das razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$. Por esta razão opta-se normalmente por trabalhar com Nd^+ .

Outra consequência, mais difícil de controlar, da incompleta separação dos elementos nas fases preliminares de tratamento das amostras é, por exemplo, a presença de Ca, que tem uma sensibilidade relativa à resina das colunas cromatográficas muito próxima da do Sr. A sua presença na amostra a analisar não causa interferências isobáricas directas mas, para além de diminuir a estabilidade do feixe, interfere na diferença de potencial de ionização entre o Rb e o Sr. Em condições normais o Rb é volatilizado a temperaturas mais baixas do filamento que o Sr e é quase completamente eliminado nas fases prévias da análise, mas a presença de Ca pode alterar isto (Dickin, 2005) e aumentar a interferência isobárica do ^{87}Rb . Outro elemento cuja presença pode causar problemas é o Ba, que ioniza muito rapidamente e diminui a função de trabalho do filamento, podendo inibir a ionização do Sr ou das TR.

O espectrómetro de massa de ionização térmica pode funcionar de várias maneiras. Como o campo eléctrico que foca e acelera os iões é mantido constante (geralmente 8KV), é a intensidade do campo magnético que controla a massa dos iões que atingem os detectores. Assim, em cada ciclo é analisada uma massa diferente e entre dois ciclos altera-se a intensidade do campo magnético. Esta forma de análise denomina-se “peak jump” e pressupõe a utilização de um único colector Faraday ou Daly (ver no Anexo 9.4.4.2.1. os vários tipos de detectores). A precisão desta forma de análise depende da estabilidade do feixe iónico, já que as várias massas são medidas em ciclos sequenciais, estando também condicionada pelas oscilações da intensidade do campo magnético resultantes dos diversos saltos. Para as amostras de Sr o campo terá que variar quatro vezes e na análise global de 100 medições é alterado pelo menos 400 vezes. Como em cada salto é necessário guardar um período para estabilização do campo (normalmente 2

s) este tipo de análise torna-se demorado.

Para contornar esta dificuldade desenvolveram-se espectrómetros com colectores múltiplos que permitem, para uma determinada intensidade do campo magnético, medir tantas massas quantos os colectores (dentro de certos limites). Assim, o campo magnético é determinado pela massa que se pretende medir no colector central e os outros colectores são posicionados de um e outro lado para medir as sucessivas massas mais baixas e mais elevadas. Esta forma de análise denomina-se por modo estático e é, naturalmente, muito mais rápido que o anterior. Contudo, como trabalha simultaneamente com vários detectores, é necessário controlar as relações entre os ganhos dos amplificadores associados a cada um, no início de cada análise, e monitorizar a perda de eficiência que os colectores manifestam com o decorrer do tempo.

Pode também usar-se o modo dinâmico de análise, que combina o modo “peak jumping” com o modo estático. A cada salto do campo magnético são medidas diversas massas nos vários colectores. Este modo é o mais frequentemente utilizado porque permite esbater as diferenças relacionadas com o ganho dos amplificadores e com as instabilidades do feixe iónico. Isto permite obter análises com elevada precisão interna, mas só é aplicável a amostras com elementos que tenham pelo menos uma razão natural de referência (razão de isótopos estáveis de abundância conhecida).

Um efeito natural que limita a exactidão das determinações de razões isotópicas é o fraccionamento de massa. No decorrer da análise os isótopos mais leves têm tendência para vaporizar mais rapidamente que os mais pesados, resultando que no início da análise o feixe está enriquecido nos isótopos mais leves, acontecendo o contrário no final. Assim, durante a análise, as razões isotópicas tendem a aumentar ou a diminuir conforme o isótopo de maior massa esteja em numerador ou em denominador. O efeito do fraccionamento é tanto maior quanto maior a diferença de massa entre os isótopos, podendo originar desvios acima de 1%. Isto pode ser corrigido através de uma normalização interna, para elementos que tenham pelo menos dois isótopos estáveis, permitindo quantificar em cada ciclo o grau de fraccionamento da amostra por unidade de massa atómica. Em análises de Sr utiliza-se a razão $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ e para o Nd a razão $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ (não é possível aplicar este tipo de normalização ao Rb porque tem apenas dois isótopos, nem ao Pb que só tem um isótopo não radiogénico).

Para o presente trabalho pretendem-se as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Relativamente ao Sr, a amostra é dissolvida com 1 µL de H₃PO₄, 1N, e depositada com micropipeta num filamento tipo central em Ta (preparado de acordo com os procedimentos descritos no Anexo 9.4.4.1.1.) e seca fazendo passar pelo filamento uma corrente de 2.5 A até a amostra adquirir uma coloração ligeiramente avermelhada.

No espectrómetro de massa vão analisar-se as massas 84 a 88 conforme tabela 9.4.4.2.2

Massa	Isótopo	Abundância natural (*)	Razão isotópica	Observações
84	⁸⁴ Sr	0.056	⁸⁴ Sr/ ⁸⁸ Sr	Isótopo usado no spike de Sr para DI
85	⁸⁵ Rb	0.7215		Monitorizado para detectar eventual contaminação de ⁸⁷ Rb no ⁸⁷ Sr
86	⁸⁶ Sr	0.0987	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	
87	⁸⁷ Sr	0.0702	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	
88	⁸⁸ Sr	0.8256	⁸⁶ Sr/ ⁸⁸ Sr	Utilizado para correcção do fraccionamento

Tabela 9.4.4.2.2. Massas medidas nas análises de Sr (* Tabela da VG Isotech)

Normalmente analisa-se o Sr em modo dinâmico, com três intensidades distintas do campo magnético, reguladas de modo a obter um sinal de 1 a 2V para o feixe iónico do ⁸⁸Sr. Para cada amostra medem-se cerca de 100 intensidades em blocos de 10. Em cada ciclo o sistema de aquisição de dados do espectrómetro calcula as correcções devidas a possível interferência isobárica do ⁸⁷Rb e do fraccionamento de massa.

Nas análises de Nd mede-se em modo dinâmico a intensidade do feixe iónico para as massas 140 a 150. Na análise utilizam-se três intensidades distintas do campo magnético, reguladas de forma a obter leituras de 0.1 a 0.3V para o ¹⁴⁴Nd e usam-se 7 colectores. A tabela 9.4.4.2.3. mostra os isótopos correspondentes às massas medidas, as razões isotópicas que se calculam com elas, as abundâncias naturais médias dos isótopos de Nd e o tipo de informação que se pode extrair da leitura.

As razões isotópicas ¹⁴⁵Nd/¹⁴⁴Nd e ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd não são necessárias para a caracterização da amostra visto tratar-se de valores constantes mas, como tal, permitem aferir a qualidade da aquisição de dados e a validade da correcção do fraccionamento de massa, feita a partir do valor ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd. A razão ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd também pode ser usada na avaliação da qualidade da análise mas é mais falível por possível contaminação com ¹⁴²Ce. A possível interferência isobárica por ¹⁴⁴Sm e o efeito do fraccionamento de massa são automaticamente corrigidos a cada ciclo.

Massa	Isótopo	Abundância natural (*)	Razão isotópica	Observações
140	^{140}Ce		$^{140}\text{Ce}/^{144}\text{Nd}$	Detecção da presença de Ce
142	^{142}Nd	0.2709	$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Medida da qualidade da análise
143	^{143}Nd	0.1214(méd.)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	
144	^{144}Nd	0.2383	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	
145	^{145}Nd	0.0829	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Medida da qualidade da análise
146	^{146}Nd	0.1726	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Correcção de fraccionamento relativa a 0.7219
147	^{147}Sm			Detecção da presença de Sm
148	^{148}Nd	0.0574	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Medida da qualidade da análise
149	^{149}Sm			Detecção da presença de Sm
150	^{150}Nd	0.0563	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Isótopo usado no spike de Nd para DI

Tabela 9.4.4.2.3. Massas medidas nas análises de Nd (* Tabela da VG Isotech)

9.4.4.2.1. Tipos de detectores usados nos espectrómetros de massa de ionização térmica

Os detectores utilizados podem ser simples ou múltiplos e são essencialmente de três tipos:

- Câmara de Faraday (“Faraday cup”) onde os iões entram por uma fenda (quanto mais estreita a fenda melhor a resolução de massa, mas mais baixa a sensibilidade) e são dirigidos para uma placa onde a sua carga positiva é neutralizada por electrões. A corrente eléctrica assim gerada é proporcional ao número de iões colectados, e medida através da queda de tensão que provoca numa resistência, depôs de amplificada.
- Tubo amplificador de electrões em que o feixe de iões é acelerado contra uma placa onde o impacto gera electrões secundários. Estes electrões são seguidamente acelerados através de uma cascata de outras placas a potenciais sucessivamente mais elevados, resultando um efeito multiplicador nos electrões secundários gerados e uma corrente eléctrica proporcional ao número de iões incidentes (o parâmetro de proporcionalidade é o ganho do sistema).
- Sistema multiplicador de Daly onde os iões incidentes são acelerados contra uma placa de alumínio. Os electrões secundários gerados pelo impacto são dirigidos a um cintilador onde produzem fotões e um tubo fotomultiplicador amplifica o sinal resultante.

Cada um destes tipos de detectores tem características de comportamento favoráveis e desfavoráveis. Conforme os objectivos pretendidos podem combinar-se vários

detectores, de diferentes tipos, o que possibilita o aproveitamento das melhores características de cada um deles, e a medição simultânea da abundância de iões com diferentes massas (o que diminui o efeito perturbador das instabilidades da fonte).

O espectrómetro de massa de ionização térmica do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro dispõe de sete colectores de Faraday e um colector de Daly.

9.4.5. Resultados das análises isotópicas

Sistema Rb-Sr (Padrão NBS 987: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710243(10)$ (lim.conf.=95%;N=14)							
Amostra	Sr (ppm)	Rb(ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro(2s)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro(2s)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
BL04	440	48	0.316	0.009	0.705091	0.000025	0.704441
BL07	318	26	0.236	0.007	0.704961	0.000028	0.704474
BL08	344	24	0.202	0.006	0.704985	0.000030	0.704569
BL19	638	29	0.131	0.004	0.705003	0.000027	0.704732
BL24	450	32	0.206	0.006	0.704458	0.000024	0.704034
BL13	300	60	0.579	0.016	0.706056	0.000031	0.704863
BL16	300	37	0.357	0.010	0.705268	0.000031	0.704533
BL18	411	30	0.2112	0.006	0.707469	0.000028	0.707034
BL21	527	21	0.115	0.003	0.706351	0.000040	0.706114
BL29	421	10	0.0687	0.0019	0.705481	0.000030	0.705340
Sistema Sm-Nd (Padrão Nd Jndi-1: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512105(4)$ (lim.conf.=95%;N=18)							
Amostra	Nd(ppm)	Sm(ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	Erro(2s)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Erro(2s)	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$
BL04	24.0	5.46	0.138	0.004	0.512743	0.000014	0.512612
BL07	20.0	4.87	0.147	0.004	0.512671	0.000017	0.512531
BL08	19.0	4.94	0.157	0.004	0.512686	0.000009	0.512537
BL19	27.0	5.99	0.134	0.004	0.512731	0.000018	0.512604
BL24	23.0	5.42	0.143	0.004	0.512800	0.000009	0.512664
BL13	23.9	6.16	0.156	0.004	0.512693	0.000013	0.512545
BL16	23.0	5.82	0.153	0.004	0.512685	0.000012	0.512539
BL18	24.0	5.87	0.148	0.004	0.512720	0.000013	0.512580
BL21	17.6	4.44	0.153	0.004	0.512737	0.000017	0.512592
BL29	36.5	8.95	0.148	0.004	0.512701	0.000015	0.512560